

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO TÉCNICO-ECONÔMICO PRELIMINAR DA
PRODUÇÃO DE CICLO-HEXANO PELO MÉTODO IFP
DE PRODUÇÃO

HENRIQUE SARTORELI MIRANDA DE ARAÚJO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade
Federal de São Carlos, para obtenção do
título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz

SÃO CARLOS

2022

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de graduação apresentado no dia 13 de setembro de 2022 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz (DEQ/UFSCar)

Convidado: Prof. Dr. André Bernardo (DEQ/UFSCar)

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Ruy de Sousa Jr. (DEQ/UFSCar)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a toda a Universidade Federal de São Carlos, que ano após envida seus melhores esforços para formar novos profissionais, seja na área da pesquisa ou para o mercado, e assim contribuir com o futuro e prosperidade ne nosso país.

Especificamente, agradeço ao Departamento de Engenharia Química e todos os seus docentes pelo esforço e dedicação ao longo desses anos que pude desfrutar um pouco do vasto conhecimento técnico e científico dos muito conceituados docentes.

Em especial, gostaria de agradecer aos professores de Desenvolvimento de Processos Químicos: André Bernardo, Luiz Fernando de Moura e João Paulo Silva Queiroz, que me suscitaram o gosto por projetos de engenharia, e foram a ignição para o início de minha vida profissional e desse presente trabalho.

Agradeço a todos os meus colegas da EQ Júnior, lugar o qual pude desenvolver habilidades de pesquisa e desenvolvimento em projetos, gerenciamento de projetos e pessoas, vivência empresarial, e paixão pela engenharia. Os dias de laboratório no projeto de P&D, as simulações de ELV para criação do *anti-freeze*, as reuniões para prospecção e todas as imersões para criação de propostas foram experiências ímpares para mim.

Agradeço à minha família por sempre me apoiar e me fornecer a base e o amparo necessário para que pudesse fazer minhas escolhas profissionais, e pouco a pouco ter minhas pequenas conquistas, em especial minha mãe, que sempre esteve presente e atuante em todas as fases de minha vida, e ao meu finado pai, que estaria muito orgulhoso de ver seus três filhos muito bem pessoalmente e profissionalmente.

Por fim, agradeço à Deus, força motriz de minha vida, motivo de eu estar aqui, e de todo o zelo por minha família e amigos.

RESUMO

O ciclo-hexano é um cicloalcano apolar e bastante combustível, que tem como sua principal aplicação a produção de ácido adípico, e de nylon 6 e nylon 6,6, polímeros extremamente importantes para indústria têxtil, linhas, cerdas, borrachas e tecidos especiais. Pontualmente, o ciclo-hexano pode ser usado como solvente para óleos, ceras e gorduras. Os EUA sempre se destacaram como os maiores produtores de ciclo-hexano, liderança que cada vez mais está sendo ameaçada pela crescente indústria petroquímica chinesa e de todo o sudeste asiático. O Brasil, embora tenha duas empresas que se destaquem na produção de tal hidrocarboneto, ainda é bastante dependente de importações, fato que desfavorece a balança comercial e encarece o produto final feito de nylon. Anteriormente, o ciclo-hexano era extraído da destilação do petróleo, em uma fração de aproximadamente 0,01% a 0,1% de todo o destilado. Com o aumento da demanda, houve a necessidade de se produzi-lo em massa de forma que fosse o produto principal de um processo químico. Um dos processos químicos mais utilizados atualmente é uma tecnologia de processos francesa, desenvolvida pelo IFP (*Institut Français du Pétrole*), que consiste na hidrogenação do benzeno, saturando-o a ciclo-hexano. Este trabalho fez uma análise preliminar técnica, incluindo balanço global de massa, dimensionamento dos dois reatores e dos dois equipamentos de separação, sugestão de controle de processo, e análise HAZOP. Também fez parte do trabalho uma análise econômica preliminar do investimento em capital dos equipamentos e da instalação. O processo de produção possui pontos de atenção quanto à segurança, principalmente em um dos reatores de projeto, e com um olhar especial quanto à exposição às substâncias e a emissão de gases. O *payback* de investimento, considerando uma alta taxa de juros (13,25%) devido à atual elevada taxa SELIC é de por volta de 14 anos, podendo esse tempo ser menor caso a taxa SELIC diminua e/ou o preço do ciclo-hexano cresça.

ABSTRACT

Cyclohexane is a non-polar cycloalkane and highly combustible, which has as main application the production of adipic acid, and nylon 6 and nylon 6,6, polymers that are important to textile industry, thread fabrication, bristles, rubbers and special tissues. Eventually, cyclohexane can be used as solvent for oils, waxes and fats. The USA has always been the highlight as major producers of cyclohexane, leadership increasingly threatened by the rising Chinese petrochemical industry and the whole Southeast of Asia. Brazil, although having two chemical companies that stand out in the production of the hydrocarbon, is still quite dependent of imports, fact that disfavors market balance and makes the final product nylon-based more expensive. Previously, cyclohexane was extracted by petroleum distillation, in a mass fraction of about 0,01% to 0,1%. With the rise of the demand, there was the need of producing it in a way that it is the main product of a chemical process. One of the process most currently used is a Franch-based process technology, developed by IFP (*Institut Français du Pétrole*), that consists on benzene hydrogenation, saturating it to cyclohexane. This work made a technical preliminary analysis, including global mass balance, sizing of the reactors and the separation vessels, process control suggestion, and HAZOP analysis. Also, it was part of this work a preliminary economic analysis of capital investment of the equipment and installations. The production process has attention points regarding to safety, especially in one of the reactors, and regarding to the exposure of the components and gases emission. The payback, considering a high interest rate (13,25%) due to the current high SELIC tax is about 14 years, but can be a shorter time if the SELIC tax decreases and/or the price of cyclohexane rises.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| BANCA EXAMINADORA..... | 2 |
| AGRADECIMENTOS | 3 |
| RESUMO | 4 |
| ABSTRACT | 5 |
| LISTA DE FIGURAS | 8 |
| LISTA DE TABELAS | 9 |
| ABREVIATURAS | 10 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 11 |
| 1.1. Aplicações..... | 12 |
| 1.2. Mercado global e nacional | 13 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 20 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 28 |
| 3.1. Coco/Chemsep | 28 |
| 3.2. Pacote termodinâmico..... | 28 |
| 3.3. Balanço de massa global | 29 |
| 3.4. Dimensionamento | 33 |
| 3.5. Análise de controle de processo..... | 41 |
| 3.6. Análise de segurança | 41 |
| 3.7. Aspectos ambientais | 42 |
| 3.8. Custos..... | 43 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 54 |
| 4.1. Balanço de massa..... | 54 |
| 4.2. Dimensionamento | 56 |
| 4.3. Controle do processo: tabelas e P&I simplificados | 62 |
| 4.4. Análise de segurança (apenas R-01)..... | 66 |
| 4.5. Aspectos ambientais | 69 |

| | |
|--------------------------------|----|
| 4.6. Custos..... | 71 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES..... | 78 |
| 6. BIBLIOGRAFIA..... | 79 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 1.1. Conformações do ciclo-hexano | 12 |
| Figura 1.2. Demanda global das aplicações de ciclo-hexano | 13 |
| Figura 1.3. Mercado de ciclo-hexano nas diferentes partes do mundo | 14 |
| Figura 1.4. Mercado do Ciclo-hexano na Europa – Valores e previsões até 2026 | 15 |
| Figura 1.5. Mercado do ciclo-hexano nos EUA até 2019 | 16 |
| Figura 1.6. Exportação do ciclo-hexano em 2020 | 17 |
| Figura 1.7. Importação de ciclo-hexano em 2020 | 17 |
| Figura 1.8. Exportação e importação do ciclo-hexano no Brasil (2016-2021) | 19 |
| Figura 2.1. Constante de equilíbrio da reação de hidrogenação do benzeno em função da temperatura | 21 |
| Figura 2.2. Fluxograma do processo de produção de ciclo-hexano pelo método IFP | 25 |
| Figura 3.1. Ilustração do R-01 | 30 |
| Figura 3.2. Ilustração do R-02 | 31 |
| Figura 3.3. Ilustração do F-01 | 31 |
| Figura 3.4. Ilustração da purga | 32 |
| Figura 3.5. Ilustração da C-01 | 32 |
| Figura 3.6. Representação do mecanismo de reação no R-01 | 34 |
| Figura 3.7. Palavras-guia da análise HAZOP | 42 |
| Figura 3.8. Dados para estimativa de custo de equipamentos (parte I) | 46 |
| Figura 3.9. Dados para estimativa de custo de equipamentos (parte II) | 47 |
| Figura 4.1. Representação do processo de produção no COCO | 54 |
| Figura 4.2. Resultado da análise paramétrica do número de estágios de equilíbrio | 61 |
| Figura 4.3. Resultados do dimensionamento da coluna de destilação | 62 |
| Figura 4.4. Representação simplificada do P&I para o R-01 e o R-02 | 63 |
| Figura 4.5. Representação simplificada do P&I para o F-01 | 64 |
| Figura 4.6. Representação simplificada do P&I para a C-01 | 65 |
| Figura 4.7. Resultado do impacto ambiental do processo | 69 |
| Figura 4.8. Resultado do impacto ambiental das substâncias envolvidas no processo | 70 |
| Figura 4.9. Balanço orçamentário ao longo do tempo | 77 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| Tabela 1.1. Propriedades do ciclo-hexano | 11 |
| Tabela 2.1. Resumo dos principais processos de produção de ciclo-hexano | 22 |
| Tabela 3.1. Análise comparativa para recheio de coluna de destilação | 40 |
| Tabela 3.2. Parâmetros para dimensionamento da coluna de destilação | 41 |
| Tabela 3.3. Cotação das commodities para cálculo de margem bruta | 44 |
| Tabela 3.4. Resumo de recomendações de uso de materiais para composição de equipamentos de processo | 44 |
| Tabela 3.5. Parâmetros para cálculo do custo de vasos fechados | 48 |
| Tabela 3.6. Tabela para obtenção do Fp | 49 |
| Tabela 3.7. Tabela para obtenção do Fm | 49 |
| Tabela 3.8. Tabela de parâmetros para cálculo do peso da coluna | 50 |
| Tabela 3.9. Fatores de Lang para diferentes aplicações | 51 |
| Tabela 4.1. Resultados do balanço de massa entrada do R-01 | 54 |
| Tabela 4.2. Resultados do balanço de massa do R-02 | 55 |
| Tabela 4.3. Resultados do balanço de massa do F-01 | 55 |
| Tabela 4.4. Resultados do balanço de massa da C-01 | 55 |
| Tabela 4.5. Parâmetros para cálculo do ac | 56 |
| Tabela 4.6. Parâmetros para obtenção do kc | 57 |
| Tabela 4.7. Parâmetros para obtenção da rv | 57 |
| Tabela 4.8. Parâmetros para dimensionamento do tambor de flash obtidos na simulação | 60 |
| Tabela 4.9. Resumo do P&I R-01 | 62 |
| Tabela 4.10. Resumo do P&I R-02 | 63 |
| Tabela 4.11. Resumo do P&I F-01 | 64 |
| Tabela 4.12. Resumo do P&I C-01 | 65 |
| Tabela 4.13. Análise HAZOP R-01 | 66 |
| Tabela 4.14. Taxa de PEI obtidas pela simulação no WAR | 69 |
| Tabela 4.15. Resultado de simulação do risco dos componentes no processo | 70 |
| Tabela 4.16. Cálculo da margem bruta | 71 |
| Tabela 4.17. Materiais escolhidos para cada equipamento | 71 |
| Tabela 4.18. Custos dos equipamentos de troca térmica e pressurização | 74 |
| Tabela 4.19. Resumo de custos operacionais | 75 |

ABREVIATURAS

| | | |
|----------|---|-----------------------|
| a_c | área superficial do catalisador | $[L^{-1}]$ |
| a_g | área interfacial de bolha de gás-lama por unidade de volume de bolha | $[L^{-1}]$ |
| C_B | concentração de benzeno no reator 2 | $[M^1 L^{-3}]$ |
| C_g | concentração de gás hidrogênio na bolha | $[M^1 L^{-3}]$ |
| C_H | concentração de gás hidrogênio no reator 2 | $[M^1 L^{-3}]$ |
| C_{ig} | concentração de gás hidrogênio na interface gás-lama | $[M^1 L^{-3}]$ |
| C_{il} | concentração de gás hidrogênio na interface gás-lama na parte de file estagnado | $[M^1 L^{-3}]$ |
| C_l | concentração de gás hidrogênio na lama (bulk) | $[M^1 L^{-3}]$ |
| C_s | concentração de gás hidrogênio na superfície externa do catalisador | $[M^1 L^{-3}]$ |
| k | constante específica de taxa de reação | $[L t^{-1}]$ |
| K_B | coeficiente de adsorção do benzeno no catalisador 3-lobe | $[M^{-1} L^3]$ |
| K_H | coeficiente de adsorção do gás hidrogênio no catalisador 3-lobe | $[M^{-1} L^3]$ |
| k_1 | constante de temperatura | $[T^{-1}]$ |
| k_c | coeficiente de transferência de massa de lama-catalisador | $[L t^{-1}]$ |
| k_g | coeficiente de transferência de massa de difusão do gás hidrogênio na lama | $[L t^{-1}]$ |
| k_g | coeficiente de transferência de massa de difusão do gás hidrogênio na lama | $[L t^{-1}]$ |
| k_l | coeficiente de transferência de massa de absorção de gás | $[L t^{-1}]$ |
| rv | taxa de transferência de massa | $[M^1 L^{-3} t^{-1}]$ |

Números Adimensionais

| | |
|-----------|-----------------------------------|
| X_{H2} | fração molar de gás hidrogênio |
| X_{Bz} | fração molar de benzeno |
| X_{CH4} | fração molar de metano |
| X_{Chx} | fração molar de ciclo-hexano |
| X_{MCP} | fração molar de metilciclopentano |
| X_{N2} | fração molar de nitrogênio |

1. INTRODUÇÃO

Dos mais variados hidrocarbonetos existentes, tão importante por serem matérias-primas, ou até mesmo produto final de um processo, destaca-se o ciclo-hexano.

O ciclo-hexano é um ciclo alcano, todas as ligações químicas são simples. Devido a saturação de seus carbonos, é possível encontrar conformações diferentes da molécula (diferentes geometrias 3D que a molécula pode se encontrar), sendo a conformação “cadeira” a mais estável, mas que não há grande mudança de propriedades em conformações diferentes.

Fortemente apolar, é incolor e insolúvel em água, e um bom solvente para gorduras, hidrocarbonetos, resinas, borrachas, ceras e outros compostos apolares. Naturalmente, ele pode ser encontrado em pequenas frações (traços) no óleo cru (TAHIR et al, 2009), e assim como todos os derivados do petróleo, o ciclo-hexano é altamente inflamável, e possui um odor bastante parecido com o de óleos combustíveis.

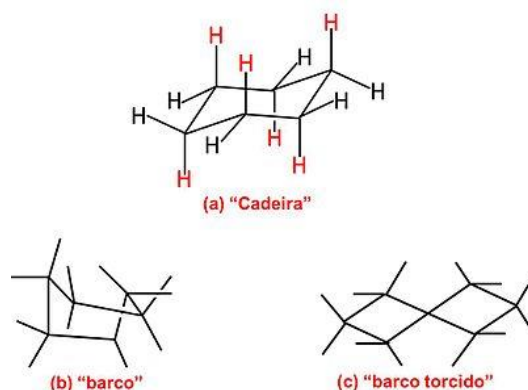
Suas propriedades são as seguintes, como demonstra a Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Propriedades do ciclo-hexano

| | |
|---|--------------------|
| Nome | Ciclo-hexano |
| CAS | 110-82-7 |
| Massa molecular (g/mol) | 84,12 |
| Ponto de ebulição (K) | 353,88 |
| Ponto de Fusão (K) | 279,70 |
| Temperatura de ponto triplo (K) | 279,83 |
| Pressão de ponto triplo (kPa) | 5,4 |
| Temperatura crítica (K) | 553,8 |
| Pressão crítica (kPa) | 408 |
| Entalpia de formação (kJ/kg) | -1463,8 |
| Energia livre de Gibbs de formação (kJ/mol) | $3,178 \cdot 10^4$ |
| Densidade do líquido (g/cm ³) | 0,779 |
| Calor de fusão (kJ/mol) | 2,662 |
| Calor de vaporização (kJ/mol) | 778,4 |
| Calor de combustão (kJ/mol) | 3922 |

Fonte: Korea Data Bank (2022); (ROBLES IGLESIAS, 2017).

Figura 1.1. Conformações do ciclo-hexano



Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Cicloexano>

O ciclo-hexano é usado desde aplicações de solventes e reagente de laboratório a um dos principais reagentes no processo de obtenção de poliamidas e poliuretanos, que são parte constituinte de inúmeros produtos do cotidiano, como tecidos, solas, borrachas e adesivos. O Brasil possui empresas capazes de produzir tal componente, bem como possui capital para aprimorar processos produtivos, porém a maioria do que é consumido é importado. Logo, esse trabalho de estudo de viabilidade técnica e econômica preliminar visa fomentar o aumento do parque industrial petroquímico brasileiro, e a produção de produtos de maior valor agregado nacionalmente, diminuindo dependência de importações, diminuindo o preço do produto final, e diversificando a economia do país, que em grande parte encontra-se no setor primário (commodities agrícolas e extração de recursos naturais).

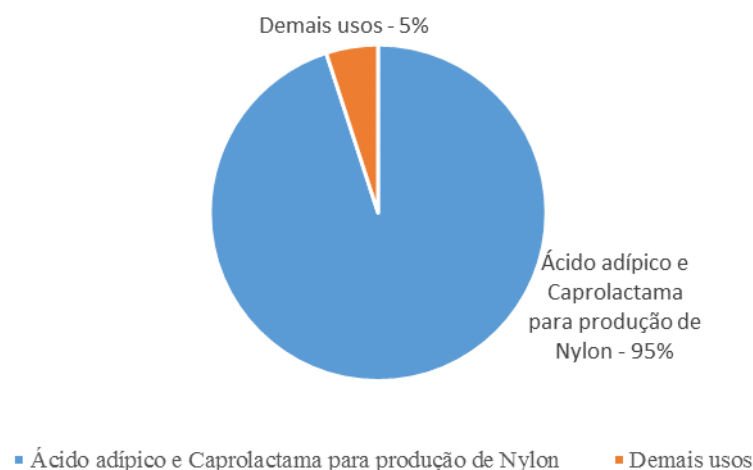
1.1. Aplicações

O ciclo-hexanol, também conhecido como KA Oil, é a matéria-prima para a produção do ácido adípico. O ciclo-hexanol é produzido a partir do ciclo-hexano por oxidação catalítica. A reação de condensação do ácido adípico com hexadimetilamina, em determinadas condições de pressão e temperatura, gera o polímero nylon 6,6 (ROBLES IGLESIAS, 2017). Tal processo também pode ser feito usando ciclohexanona, que também é produzida a partir do ciclo-hexano (RAVINDHER et al, 2009). Adicionalmente, o ciclo-hexano é o composto base para a produção de caprolactama, matéria-prima para a produção do nylon 6,6. A produção de tal polímero deve-se pela reação de autocondensação da caprolactama na presença de água (ROBLES IGLESIAS, 2017). A produção de ciclo-hexano para formação de compostos intermediários para produção de ácido adípico e nylon corresponde a 95% da demanda (ALAM et al, 2014), como também mostra a Figura 1.2.

Como dito anteriormente, o ciclo-hexano é um poderoso solvente para compostos apolares. Os outros 5% da demanda de ciclo-hexano corresponde ao seu uso como solvente, reagente de laboratório, constituinte de algumas variedades de borrachas e processos de extração líquido-líquido (TAHIR et al, 2009).

Figura 1.2. Demanda global das aplicações de ciclo-hexano

Demanda global das aplicações do ciclo-hexano



Fonte: Merchant Research and Consulting Group (2022)

1.2. Mercado global e nacional

Como dito no tópico anterior, atualmente, mais de 90% da produção mundial de ciclo-hexano é direcionada diretamente ou indiretamente à produção de ácido adípico, nylon 6 e nylon 6,6. Segundo o relatório da Mordor Intelligence (2022), o ciclo-hexano tem sido alvo de pesquisa para produção de novos polímeros para o ramo têxtil, automobilístico e medicinal. No entanto, como reflexo da pandemia do COVID-19, o consumo de produtos têxteis, assim como de carros e bens de consumo que possuem nylon caiu mundialmente, e como efeito cascata, a produção de ciclo-hexano também foi reduzida.

Os dados relacionados à queda de produção de ciclo-hexano não são conhecidos, mas a efeito comparativo, pode-se destacar que a indústria de automóveis sofreu uma queda de 15,8% em 2020 em comparação ao ano anterior, de acordo com a Mordor Intelligence (2022). Automóveis são constituídos de múltiplas peças de metal, vidro, componentes eletrônicos e polímeros. Todos esses materiais de base também tiveram sua produção reduzida, e um deles é o ciclo-hexano para fabricação de nylon e poliamidas.

Desde os tempos nos quais o ciclo-hexano era obtido de frações diminutas do petróleo até o final dos anos 2000, o maior volume de produção de ciclo-hexano concentrava-se nos EUA e na Europa. A China, devido ao seu alto crescimento econômico, passou a figurar entre os grandes do mercado de ciclo-hexano, principalmente devido à crescente demanda para produção de polímeros de aplicação automobilística e construção civil. Segundo o relatório da Mordor Intelligence (2022), a China é a maior produtora de automóveis do mundo, produzindo 25,23 milhões de veículos em 2020, correspondendo a quase um terço de toda a produção mundial no período. Além disso, o setor de construção civil chinês nunca parou de crescer, e por causa disso, tal setor puxa a produção da indústria de base. Dados da Mordor Intelligence (2022) mostram que o setor de construção civil chinês foi avaliado em 1,117 trilhões de dólares em 2021, e a expectativa é que o crescimento continue.

Juntamente a China, soma-se a economia crescente dos Tigres Asiáticos, que fornecem diversos incentivos fiscais, ambientais e mão-de-obra barata para que indústrias se instalem neles, e a potente indústria exploradora de petróleo dos países do oriente médio, mais especificamente a Arábia Saudita, que mostra sinais de investimento em refino do petróleo e produção de componentes de maior valor agregado. A tendência é que cada vez mais, o mercado concentre-se na Ásia, em específico no sudeste asiático, como mostra a Mordor Intelligence (2022) na Figura 1.3:

Figura 1.3. Mercado de ciclo-hexano nas diferentes partes do mundo

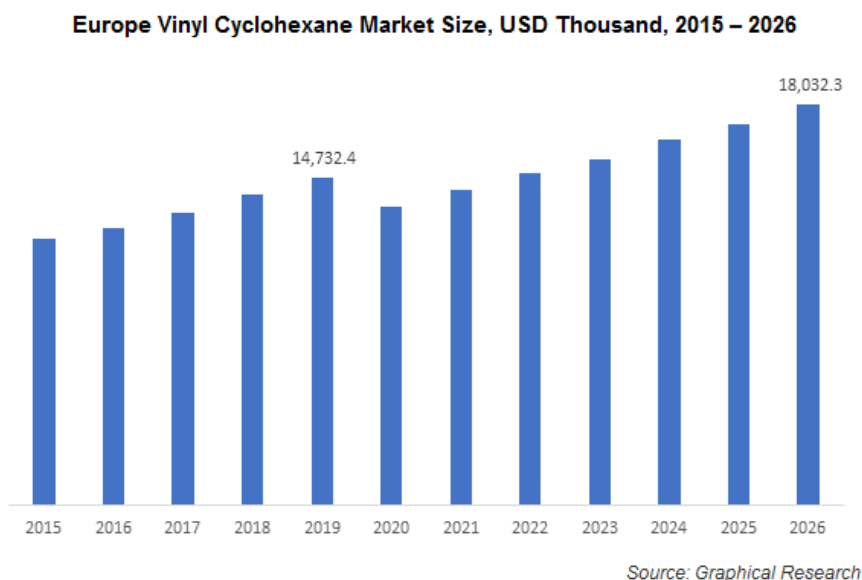


Fonte: Mordor Intelligence (2022)

Embora não seja o foco principal de mercado do ciclo-hexano, os países mais ocidentais da Europa detêm tecnologia de processo produtivo, e ainda são responsáveis por

uma grande parcela do mercado. A tendência, segundo o relatório da Graphical Research (2022), é que o mercado cresça no continente europeu, impulsionado principalmente para fabricação de polímeros de usos medicinais, como tecidos para vasos sanguíneos, tubos de respiração lentes de alta precisão e filtros.

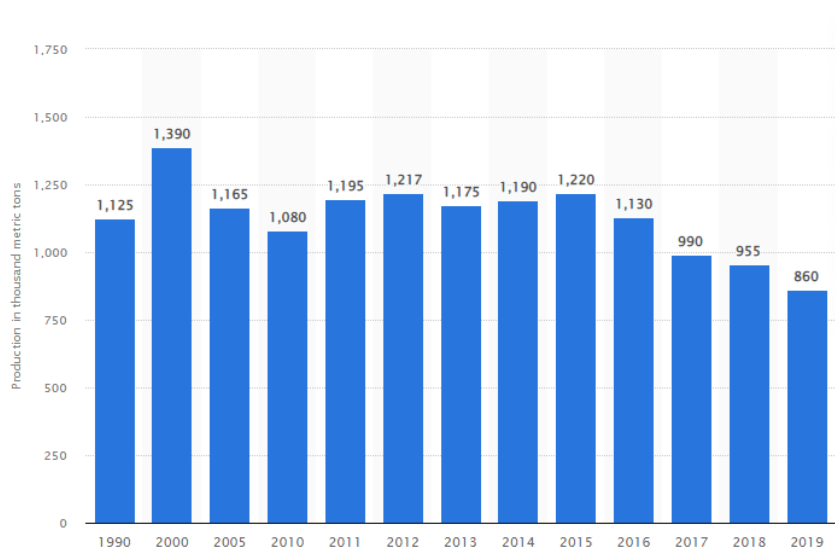
Figura 1.4. Mercado do Ciclo-hexano na Europa – Valores e previsões até 2026



Fonte: Graphical Research (2022)

Mesmo com tendências de crescimento de mercado no mundo todo, os EUA estão com queda na produção desde o ano de 2015. Diversos fatores estão associados à essa queda, sendo o principal deles, segundo o relatório da Mordor Intelligence (2022), o decréscimo no consumo de nylon na indústria têxtil e moveleira americana, potencializada pela pandemia de COVID-19.

Figura 1.5. Mercado do ciclo-hexano nos EUA até 2019

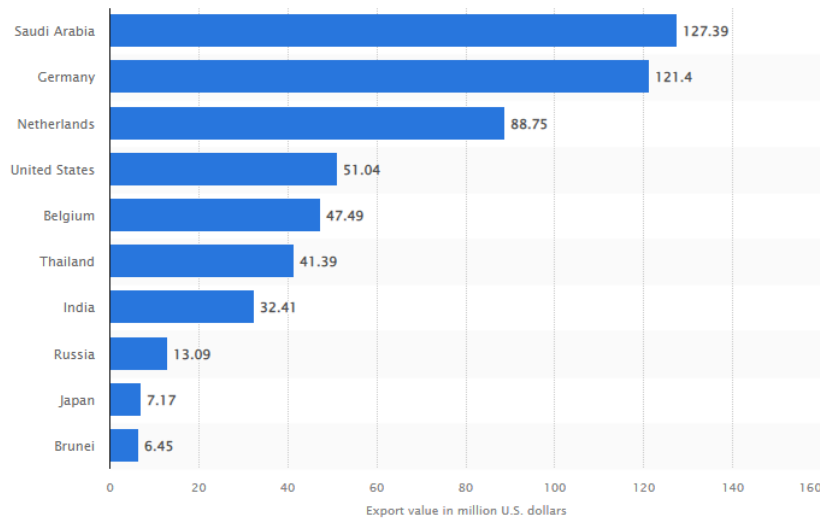


Fonte: Statista (2022)

A queda da produção nos EUA não significou uma menor participação do país no mercado global. Graças à uma indústria petroquímica bastante atuante, o país ainda figura entre os maiores exportadores de ciclo-hexano, segundo o relatório do Statista (2022) sobre exportação do componente em 2020.

O grande destaque das exportações é a Arábia Saudita. O país contém vastas reservas de petróleo, e por isso possui grande abundância de derivados do petróleo a baixo custo, entre eles o benzeno, e assim consegue produzir e vender globalmente, já que a economia do país é constituída em grande parte de operações petrolíferas e possui poucas indústrias de bens de consumo, para transformar o ciclo-hexano em caprolactama, e depois a nylon. Além disso, o alto volume de produção petrolífera é suficiente para o país produzir ciclo-hexano diretamente do refino do petróleo, porém a uma menor pureza (WEISSERMEL, ARPE, 2003).

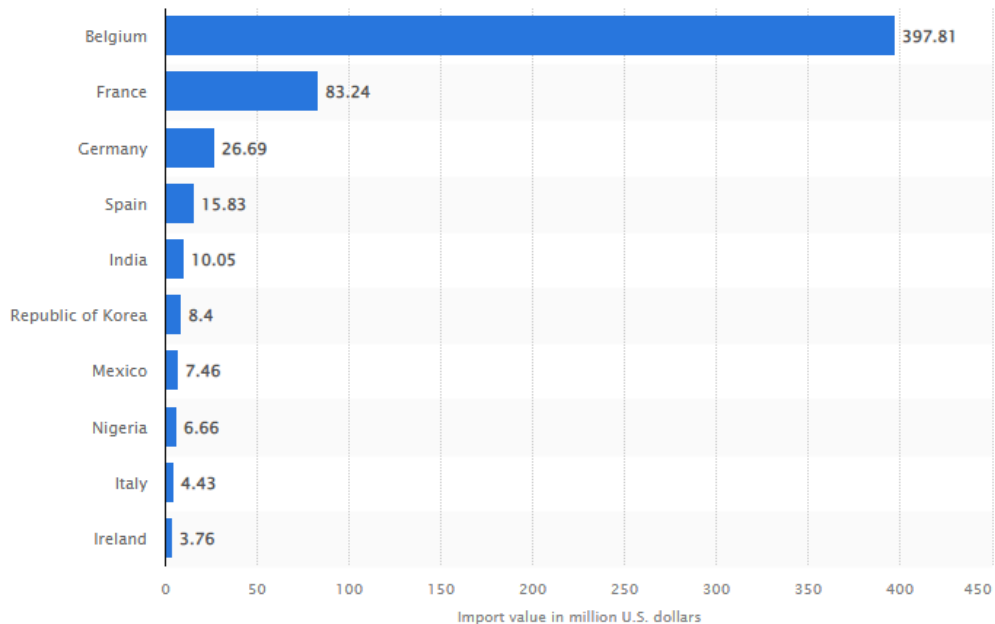
Figura 1.6. Exportação do ciclo-hexano em 2020



Fonte: Statista (2022)

A importação de ciclo-hexano se dá majoritariamente na Europa, com destaque para a Bélgica e a França, como mostra a Figura 1.7. Ambos os países possuem tecnologia para produção de ciclo-hexano através da hidrogenação catalítica do benzeno.

Figura 1.7. Importação de ciclo-hexano em 2020



Fonte: Statista (2022)

O Brasil é o maior produtor latino-americano de ciclo-hexano, graças à produção de duas empresas:

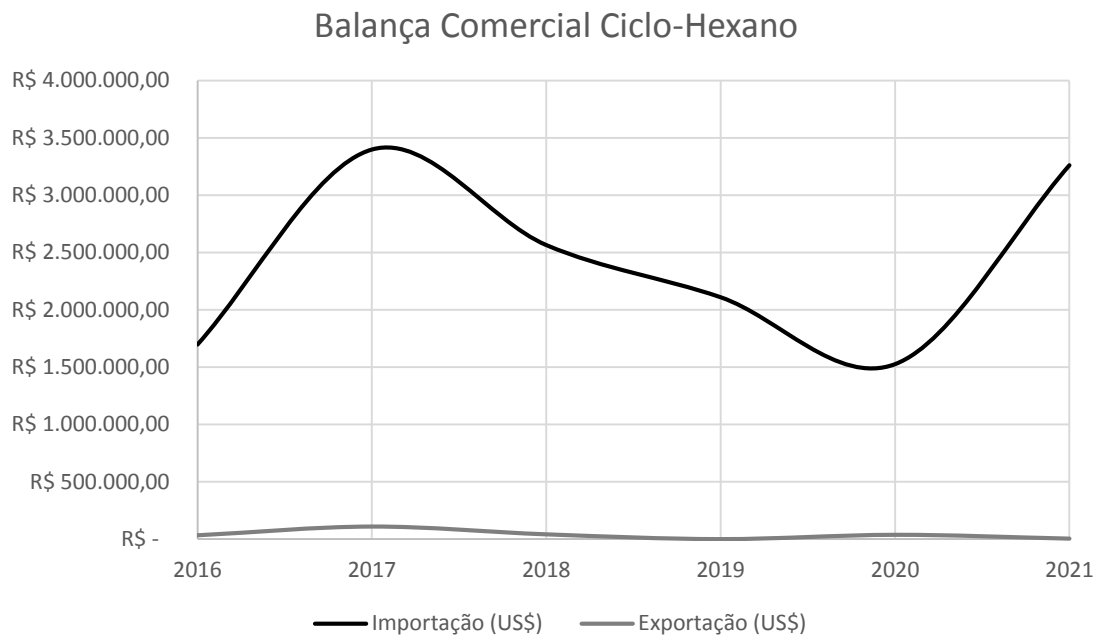
- Braskem, devido à sua grande produção de polímeros, possui unidades de produção dos reagentes de base. A produção de ciclo-hexano da Braskem situa-se no complexo petroquímico de Camaçari/BA, e segundo dados da APLA de 2012 (Associação Petroquímica Latino-americana), a capacidade de produção é de mais de 100.000 toneladas por ano
- Rhodia Solvay, que possui produção de ciclo-hexano para produção de poliamida. Segundo dados da APLA (2012), a capacidade de produção é de 300 toneladas por ano.

A Argentina e a Colômbia possuem produção de ciclo-hexano também, devido à produção das empresas YPF Argentina (*Yacimientos Petrolíferos Fiscales*) e Ecopetrol, com capacidade de 95000 toneladas por ano e 38000 toneladas por ano, respectivamente, segundo dados da APLA (2012).

Embora seja o líder latino-americano, o Brasil é largamente importador de ciclo-hexano para produção de ácido adípico e nylon, o que representa um preço final de produtos constituídos de nylon maior que a média de países exportadores. A reversão de tal cenário é o investimento de novas unidades de produção nacionais, visto que a matéria-prima (benzeno e hidrogênio), energia, catalisadores, e equipamentos, o Brasil não precisa importar.

A Figura 1.8 mostra a balança comercial brasileira relacionada a importação e exportação de ciclo-hexano:

Figura 1.8. Exportação e importação do ciclo-hexano no Brasil (2016-2021)



Fonte: COMEXSTAT 2022

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

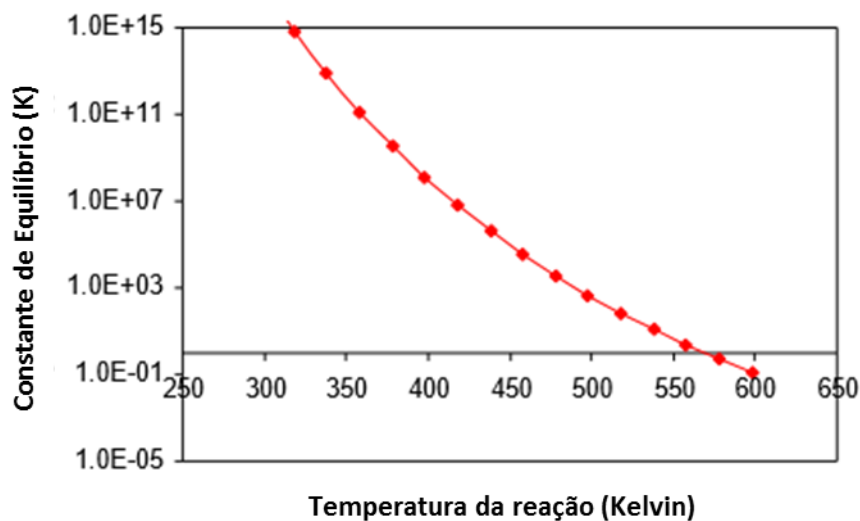
Antes da década de 60, o ciclo-hexano era produzido por meio da destilação da *commodity* na qual ele se encontra naturalmente: o petróleo, sendo a fração de ciclo-hexano por volta de 0,01% a 0,1% em massa, com pureza máxima de 85% (WEISSERMEL, ARPE, 2003). A descoberta do processo de isomerização do metilciclopentano aumentou a pureza do ciclo-hexano para 98%, porém a produção ainda era pequena, e após a década de 60, a demanda aumentou devido ao aumento de produção de nylon 6 e nylon 6,6 (WEISSERMEL, ARPE, 2003), o que fez com que as principais empresas petroquímicas investissem em pesquisa e desenvolvimento de um processo no qual o ciclo-hexano fosse produzido em massa como produto principal. E a solução encontrada foi a hidrogenação catalítica do benzeno, como mostrado na equação 2.1.

Após a necessidade de aumento da produção do ciclo-hexano, principalmente para a produção de nylon 6,6, não houve outro grande evento que requeresse aumento da produção até a década de 2010, na qual a indústria chinesa aumentou sua produção de químicos e petroquímicos em geral (ROBLES IGLESIAS, 2017), e o ácido adípico ganhou continuamente mais importância em pesquisas por ser a base para outros tipos de poliamidas, poliésteres e poliuretanos (ELVERS, 2011).



A reação é altamente exotérmica e possui maior constante de equilíbrio à medida que a temperatura decresce, como mostrado na Figura 2.1. No entanto, a taxa de reação a baixas temperaturas é impraticável para uma produção industrial, logo a otimização levando em conta a constante de equilíbrio e a taxa de reação é extremamente importante (TAHIR et al, 2009).

Figura 2.1. Constante de equilíbrio da reação de hidrogenação do benzeno em função da temperatura



Fonte: adaptado de CHANG et al, 2002

Basicamente, todos os processos de produção de ciclo-hexano pelo benzeno possuem um sistema de reatores de conversão, onde se converte o benzeno em ciclo-hexano, e etapas subsequentes de separação dos resíduos, produtos indesejáveis e reagentes em excesso, junto de reciclo e purga.

As tecnologias mais difundidas atualmente para hidrogenação do benzeno difundem-se em dois diferentes tipos: processos em fase líquida e processos em fase vapor. Os processos em fase líquida operam em temperaturas relativamente mais baixas, tendo assim um menor gasto energético e com equipamentos que precisam ser muito resistentes ao calor. Os processos em fase vapor produzem baixa vazão de produto devido à baixa densidade dos reagentes e do produto devido à fase em que se encontram, e a alta temperatura na qual a reação acontece (que favorece reações paralelas). Caso tenha um bom aparato de reação, reações em fase gasosa oferecem purzas maiores e são relativamente rápidas, ao custo de um gasto energético alto e equipamentos mais caros (TAHIR et al, 2009).

A Tabela 2.1 mostra, de forma resumida, características dos principais processos de produção do ciclo-hexano:

Tabela 2.1. Resumo dos principais processos de produção de ciclo-hexano

| Processo | Fase | Condições de Operação | Reator e Catalisador | Remoção de calor |
|--------------------|-------------|---|--|--|
| Hydrar | Líquida | 200 a 300°C, por volta de 3 bar | Leito fixo com recheio de catalisador platinado | Integração energética com efluente mais frio |
| Houdry | Líquida | 160 a 235°C, pressão superior a 10 bar | Leito fixo com recheio de catalisador platinado | Operação adiabática |
| Sinclair/Engelhard | Líquida | Por volta de 250°C, pressão superior a 10 bar | Leito fixo com recheio de catalisador platinado ou de paládio | Calor da reação é usado para formação de vapor de água. |
| IFP | Líquida | 200 a 240°C, 30 a 35 atm | Leito de lama com Liga de níquel-alumínio e leito fixo para completar a conversão. | Recirculação do interior do reator e troca de calor com fonte fria |
| DSM | Vapor | Acima de 370°C, pressão de 3 bar | Leito fixo com recheio de catalisador platinado | Resfriador |
| Nederlandse | Vapor | Acima de 370°C, pressão de 3 bar | Leito fixo com recheio de catalisador platinado | Resfriador |
| Toray | Vapor | Acima de 370°C, pressão de 3 bar | Leito fixo com recheio de | Resfriador |

| Processo | Fase | Condições de Operação | Reator e Catalisador | Remoção de calor |
|----------|------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| | | | catalisador platinado | |

Fonte: TAHIR et al, 2009; WEISSERMEL, ARPE, 2003

Os processos em fase vapor, devido ao seus altos custos e processos mais sofisticados, não serão abordados nesse trabalho. A maior importância se dá nos processos em fase líquida, os quais são os mais usados mundialmente, em específico o processo IFP, que é o único que não requer catalisador constituído de metal nobre.

Embora a taxa de reação aumente à medida que a temperatura aumenta, existem duas restrições muito importantes para o processo em fase líquida em 35 bar de pressão:

- Acima dos 250°C, a isomerização do ciclo-hexano a metilciclopentano é muito significativa. Em temperaturas mais baixas, o equilíbrio da isomerização é favorecido para o lado de formação de metilciclopentano, porém a taxa de reação é lenta o bastante para que o tempo de residência nos reatores não seja suficiente para ocorrer isomerização (ELVERS, 2011).
- Acima dos 260°C, o benzeno começa a sofrer degradação térmica devido à alta temperatura e a alta pressão (TAHIR et al, 2009).

Logo, o controle de temperatura deve manter o processo reacional abaixo de 250°C. Na temperatura de 204°C, o valor da constante de equilíbrio da reação de hidrogenação equivale a $2,18 \times 10^3$. Segundo Tahir (2009), a tal temperatura é a ideal por manter boa taxa de reação, minimizar reações paralelas e impedir isomerização do ciclo-hexano.

Destaca-se, no processo IFP, a demanda de uma pressão elevada (entre 30 a 35 bar). Tal demanda acontece porque:

- O benzeno e o ciclo-hexano precisam estar em fase líquida no leito de lama.
- A cinética da reação é de ordem um para a pressão parcial de hidrogênio, e ordem zero para a concentração de benzeno. O aumento da pressão de hidrogênio favorece a reação.

Segundo Tahir et al (2009), a pressão de 35 bar também garante otimização do processo.

Dentre os vários processos para produção de ciclo-hexano mencionados acima, este trabalho foca na produção pelo método IFP, que é um método no qual maior parte da reação

de conversão catalítica acontece na fase líquida, e é o único que não faz uso de catalisador composto de metais nobres.

O primeiro reator é um reator de leito de lama, que opera a temperaturas por volta de 204°C e 35 bar de pressão. A lama é composta de uma mistura de catalisador (esférico particulado composto de níquel alumínio) com um líquido rico em ciclo-hexano. O gás hidrogênio é introduzido no reator em bolhas, e o principal mecanismo de reação é a transferência de massa da bolha até o sítio ativo do catalisador (TAHIR et al, 2009). A reação é altamente exotérmica, necessita de controle de temperatura. Ele é feito por recirculação do líquido, passando por um trocador de calor e retornando ao reator (FORESTIERE et al, 1995). Todos os reagentes são pré-aquecidos e pressurizados antes de adentrarem o reator.

Diversas experiências foram realizadas relacionadas a testes catalíticos. Forestiere et al (1995) fez os experimentos da patente com catalisador composto de níquel em solução básica; Chang et al (2002) menciona que o catalisador de níquel-alumina resulta em boa adsorção e transferência de calor, enquanto que Liu et al (2014) emprega catalisador de rutênio-platina para a hidrogenação catalítica de modo a obter diferentes cinéticas e tempos de residências. Para uma produção em massa, o fator preço e efetividade do catalisador são peças primordiais, e os catalisadores compostos de níquel e alumínio levam vantagens por dois principais motivos: permite alcançar um alto índice de eficiência na adsorção e reação, e impedem a indesejada reação de ciclo-hexano a metilciclopentano até temperaturas de 250°C (ROBLES IGLESIAS, 2017), embora também seja possível usar catalisadores de cobalto, paládio, platina e rutênio além do níquel (CHANG et al, 2002). Qualquer que seja o catalisador, é necessária uma grande área de superfície para favorecer a adsorção do hidrogênio, o que pressupõe uma geometria com bastante unidade de área por volume e/ou uma certa porosidade no catalisador.

O segundo reator é um reator de leito fixo usado para completar a conversão, também operando a 204°C, em uma pressão que pode variar de 33 a 30 bar, chegando a uma conversão global de mais de 99%. Mais uma vez, a reação acontece por meio catalítico, com catalisador composto de uma mistura de níquel com alumina (Al_2O_3). Devido a menor taxa de reação, não é necessário recircular componentes para manter a temperatura, porém tal controle faz-se presente na forma de jaqueta externa.

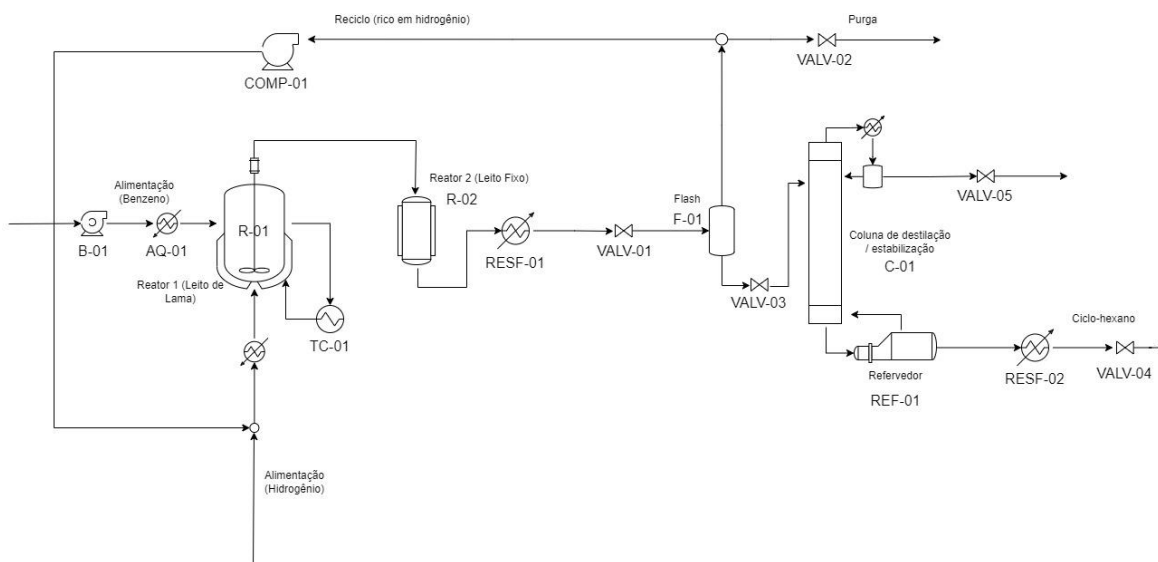
Convertido mais de 99% do benzeno, a corrente de saída do segundo reator ainda contém hidrogênio em excesso não reagido, gás nitrogênio (inerte) e eventuais impurezas provenientes da corrente de alimentação de hidrogênio. Essa corrente é resfriada a 66,85°C, expandida a 20 bar, e direcionada a um tambor de flash que separa o líquido (quase em sua

totalidade composto por ciclo-hexano) e o vapor (mistura majoritária de hidrogênio e nitrogênio). Parte desse vapor é purgado, enquanto outra parte é comprimido e reciclado no reator de leito de lama.

Embora o líquido de saída do flash seja composto quase em sua totalidade de ciclo-hexano, ainda há frações de hidrogênio e nitrogênio dissolvidos nele, bem como sua pureza não atende requisitos de uso do ciclo-hexano. Esse líquido é expandido a 10 bar antes de ser destinado a um último separador, uma coluna de destilação, preenchida com recheio, que aumenta a pureza do produto (fundo da coluna) (TAHIR et al, 2009). O produto de fundo é, finalmente, despressurizado e resfriado.

O esquema do processo IFP está na Figura 2.2:

Figura 2.2. Fluxograma do processo de produção de ciclo-hexano pelo método IFP



Fonte: próprio autor

Variações no processo podem ocorrer de modo esperado (como por exemplo pequenas variações nas correntes de entrada e saída), ou de modo inesperado (variações na temperatura ambiente que podem impactar partes do processo). Sistemas de controle de processos são instalados e programados para que as variáveis controladas permaneçam com um valor desejado (set point), ou pelo menos em uma faixa aceitável. Os três tipos de controladores os quais foram feitas análises de uso para esse projeto são: controlador proporcional (P), controlador proporcional-integral (PI) e controlador proporcional-integral-derivativo (PID).

O controlador proporcional (P) é o mais simples, no qual a saída do controlador é diretamente proporcional à sua entrada. Ele faz-se bastante eficiente quando a operação não

envolve mais de uma variável, como por exemplo, controle de níveis de tanques (que não sejam de reatores), embora ele não consiga eliminar o desvio estacionário do sistema de controle. O desvio pode ser minimizado aumentando o ganho estacionário, ao custo de maiores oscilações e possíveis instabilidades (SEBORG et al, 2010). Sua função de transferência é a seguinte:

$$G_c(s) = K_c \quad (2.2)$$

O controlador proporcional-integral (PI) possui ação integral, que é diretamente proporcional à magnitude e duração do erro, e por isso mitiga o principal problema do controlador proporcional: possui a capacidade de eliminar o desvio estacionário do sistema, além de oferecer respostas rápidas assumindo um ganho estacionário elevado do controlador. Por isso, é bastante usado para malhas de vazão, controle de nível de reatores e pressão. Porém, altos ganhos estacionários resultam em maior oscilação do sistema, o que pode causar instabilidade (SEBORG et al, 2010). Sua função de transferência é a seguinte:

$$G_c(s) = K_c \left(1 + \frac{1}{\tau_I s} \right) \quad (2.3)$$

O Controlador proporcional-integral-derivativo (PID) consegue mitigar o efeito da instabilidade por apresentar ação derivativa, que é proporcional à velocidade de variação do erro. Devido à sua característica preditiva, ele consegue antecipar o erro e assim, mitigá-lo, deixando estável a resposta do sistema mesmo para ganhos estacionários elevados do controlador. Não à toa, esse tipo de controlador é o mais usado nos processos industriais, agindo muito bem para controle de temperatura, concentração e vazões. Mesmo sendo o mais vantajoso de todos, o PID possui uma limitação por causa da ação derivativa: não funciona bem se o ruído da medição for alto, pois a ação derivativa tentará prever desnecessariamente todo o ruído, o que pode tornar o sistema instável (SEBORG et al, 2010). Sua função de transferência é a seguinte:

$$G_c(s) = K_c \left(1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right) \quad (2.4)$$

Em resumo, para a análise preliminar do presente projeto, as seguintes recomendações foram consideradas:

- Controlador P: nível de tanques.
- Controlador PI: malhas de controle de vazão que não necessitam de cuidado muito criterioso, nível de reatores, controle de pressão.
- Controlador PID: malhas de temperatura, concentração e densidade, malhas de vazão que precisam de maior cuidado.

Em relação a compensação da perturbação, o controlador pode ser do tipo feedback (atua na variável manipulada quando se percebe desvio na variável controlada) ou feedforward (mudança na variável manipulada por medição de desvios na variável de entrada). Controles feedforward não são usados sozinhos, sempre são usados em redundância com um controlador feedback, além de requererem um conhecimento bastante aprofundado do processo, e por isso não foram levados em conta nessa análise preliminar.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, serão mostradas as ferramentas computacionais usadas para simulação do processo, bem como conceitos da engenharia química para avaliação técnica, e conceitos de engenharia econômica para avaliação orçamentária.

3.1. Coco/Chemsep

O processo como um todo, os balanços de massa e o dimensionamento da coluna de destilação/estabilização foram feitos em dois softwares tipo open-source distintos, com interface entre eles: o COCO-COFE e o ChemSep.

O COCO-COFE é um simulador de processos químicos em estado estacionário com algoritmo sequencial modular escrito em C++. Dispõe de uma vasta biblioteca de propriedades termodinâmicas de compostos, sendo possível modular equações, cinéticas, calcular trocas de calor, e fazer otimizações em processos. O software possui diversos pacotes de extensão gratuitos para diversas finalidades, como por exemplo, pacotes de soluções numéricas para cálculo de reatores, cálculo de ternários, e propriedades termodinâmicas específicas para condições menos comuns de operação (CAPE OPEN, 2022). O presente trabalho é uma análise preliminar e fez uso das funcionalidades básicas do COCO-COFE: operações unitárias e reatores, modelos termodinâmicos, e ajuste de condições de operação para resultar no balanço de massa global, e obtenção de dados para o dimensionamento dos equipamentos.

O ChemSep também é um simulador de processos químicos em estado estacionário para operações de separação (absorção, dessorção, destilação e coluna de flash), orientado a equações termodinâmicas. Nele, é possível analisar fisicamente a operação por meio de gráficos de binário e ternário, perfil de concentração e temperatura ao longo do comprimento do equipamento, como também fazer uma análise econômica (CHEMSEP, 2022). Tanto a análise técnica quanto a econômica para a coluna de destilação foram usadas nesse presente trabalho.

3.2. Pacote termodinâmico

O pacote termodinâmico usado na simulação é o de equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, cujos parâmetros de interação binária são encontrados no ChemSep, e resultam em um ajuste razoável para compostos apolares, bem como melhor representa o comportamento termodinâmico de líquidos e vapores (ALFARO, 2016). O modelo, assim como o modelo de Peng-Robinson, reage bem a misturas apolares, principalmente as ricas em hidrogênio, como é o caso em questão (CHANG et al, 2002), e são os modelos mais

amplamente usados em modelagem termodinâmica de processos industriais (ALFARO, 2016).

3.3. Balanço de massa global

A produção simulada no COCO levou em conta aspectos da produção no Brasil. Seguindo Robles Iglesias (2017), em 2012 a Braskem produziu aproximadamente 104000 toneladas anuais de ciclo-hexano, o que em média são 285 toneladas diárias. A simulação do processo contou com entradas para produzir 40 ton/dia de ciclo-hexano (por volta de 19,841 kmol/h), por volta de um sétimo da produção da Braskem.

Tal limite de produção foi escolhido devido a dois fatores principais:

- Embora o Brasil ainda dependa de importações, os custos gerais para produção e comercialização do composto não são conhecidos, pois os produtores nacionais o produzem majoritariamente para consumo próprio
- Esse limite também é usado no trabalho de Tahir et al (2009), como capacidade mínima de produção esperada para uma primeira planta de produção contínua de ciclo-hexano pelo processo IFP.

O balanço de massa foi obtido após validada a simulação, coletando os dados das correntes de interesse: vazão molar e fração molar de cada componente na corrente. Os resultados do balanço de massa estão dispostos da seguinte forma:

| | Corrente A | Corrente B | Corrente C |
|----------------------|------------|------------|------------|
| Vazão molar (kmol/h) | | | |
| X H ₂ | | | |
| X Chx | | | |
| X Bz | | | |
| X CH ₄ | | | |
| X N ₂ | | | |
| X MCP | | | |

O processo se inicia com um reator de leito de lama, no qual tem como entrada:

- Uma corrente de benzeno puro
- Uma corrente de gás hidrogênio, que possui presença de gás nitrogênio e traços de metano
- Uma corrente de reciclo, rica em gás nitrogênio

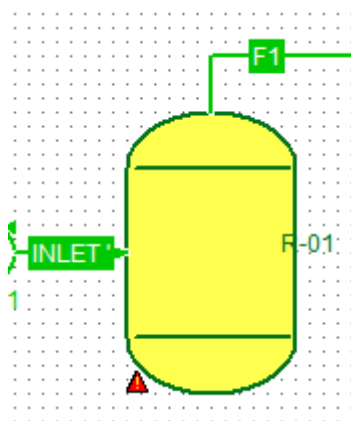
De acordo com a estequiometria da reação de hidrogenação do benzeno, a proporção de benzeno/hidrogênio deve ser de 1:3. Este presente trabalho faz uso de hidrogênio em excesso, por dois principais motivos:

- Está sendo considerado que o hidrogênio usado no processo é originado em processo de reforma autotérmica do metano, na qual sempre há sobra do principal reagente (metano), e a combustão do mesmo não foi feita com gás oxigênio puro, e sim com ar, contendo, pois, gás nitrogênio na corrente, o que reflete em um produto com mistura de hidrogênio, nitrogênio e metano (DANTAS, 2011).
- O excesso de hidrogênio faz-se necessário primeiro porque sua corrente não é totalmente pura (explicado pelo item anterior), segundo para converter todo o benzeno, e terceiro, para prevenir desativação do catalisador no reator (CHANG et al, 2002).

A cinética da reação é de primeira ordem para a concentração de hidrogênio. Logo, uma maior concentração.

3.3.1. Reator 01 (R-01: leito de lama)

Figura 3.1. Ilustração do R-01



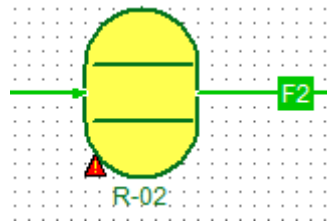
Fonte: próprio autor

O reator recebe a alimentação de H_2 , a alimentação de benzeno e o reciclo originado do tambor de flash.

No reator, 90% em mol do benzeno é reagido. Eventualmente, acontecem reações paralelas de isomerização do ciclo-hexano em metilciclopentano, ou degradação do benzeno em alcenos como o eteno. Por ser uma avaliação preliminar, tais reações estão sendo desconsideradas. O setup usado foi de reator de conversão fixa (*Fixed Conversion reactor*) isotérmico, com queda de pressão de 1 bar.

3.3.2. Reator 02 (R-02: leito fixo)

Figura 3.2. Ilustração do R-02

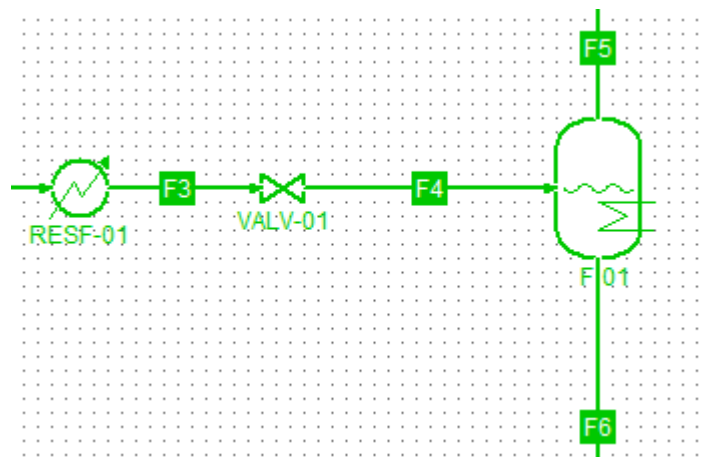


Fonte: próprio autor

O produto do reator de leito de lama é direcionado ao leito fixo, que completa a conversão do benzeno, tendo uma conversão global de pouco mais de 99%. Novamente, o setup do reator foi de conversão fixa, fixando conversão local de 99%, e queda de pressão de 1 bar.

3.3.3. Tambor de flash (F-01)

Figura 3.3. Ilustração do F-01



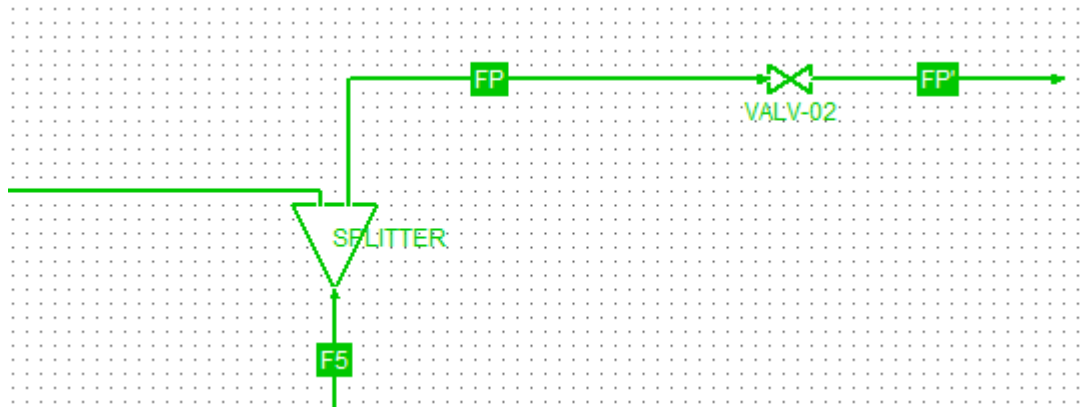
Fonte: próprio autor

O produto que sai do segundo reator é resfriado, despressurizado de 33 para 20 bar, e adentra ao flash para separar os componentes líquidos dos componentes gasosos. De todos os componentes, apenas o ciclo-hexano está majoritariamente em fase líquida, ou seja, 54% em mol da vazão está em fase líquida, e o restante em fase gasosa, considerando um flash ideal com queda de pressão de 2 bar (TAHIR et al, 2009).

3.3.4. Purga

Devido ao inerte (nitrogênio) e ao contaminante, representado pelo gás metano, é necessário purgar maior parte da corrente de vapor que sai do flash.

Figura 3.4. Ilustração da purga

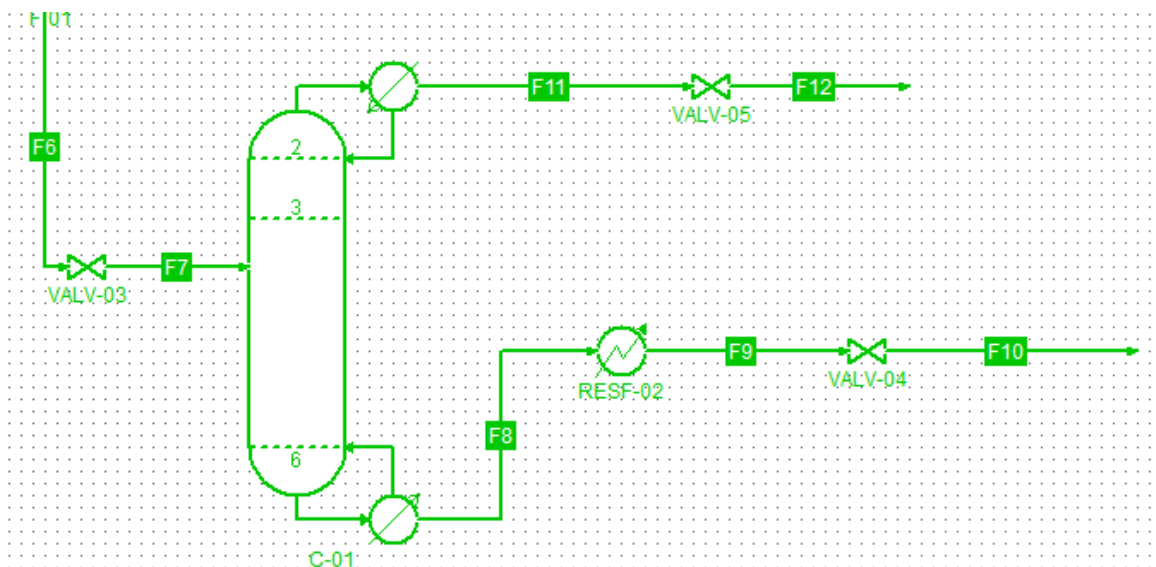


Fonte: próprio autor

3.3.5. Coluna de destilação/estabilização (C-01)

A coluna de destilação/estabilização é necessária para retirar os últimos traços restantes de impurezas, restando assim um produto de fundo (ciclo-hexano) com uma pureza de mais de 99,9%, que é devidamente resfriado e despressurizado, tendo na corrente de produto um composto com mais de 99,9% de ciclo-hexano a 50°C e 1,01 bar. Antes de adentrar a coluna, o líquido sofre perda de carga por meio de uma válvula, decaindo sua pressão de 18 bar para 10 bar.

Figura 3.5. Ilustração da C-01



Fonte: próprio autor

Os parâmetros da coluna foram ajustados no ChemSep. A tabela a seguir mostra os parâmetros usados:

- Tipo: coluna de equilíbrio
- Operação: destilação simples
- Condensador: parcial
- Refervedor: parcial
- Reações: não consideradas
- Perda de calor: não considerada (adiabática)
- Eficiência entre estágios de equilíbrio: ideal (não considerando queda de pressão)
- Taxa de refluxo: 1,3 (CHANG et al, 2002)
- Recuperação de componente de fundo: 99% de recuperação de benzeno

3.4. Dimensionamento

Este presente tópico tratará os dimensionamentos dos equipamentos de reação e operações de separação. Conteúdos de transferência de calor e massa, bem como “Rules of Thumb” foram usados para fazer o dimensionamento preliminar.

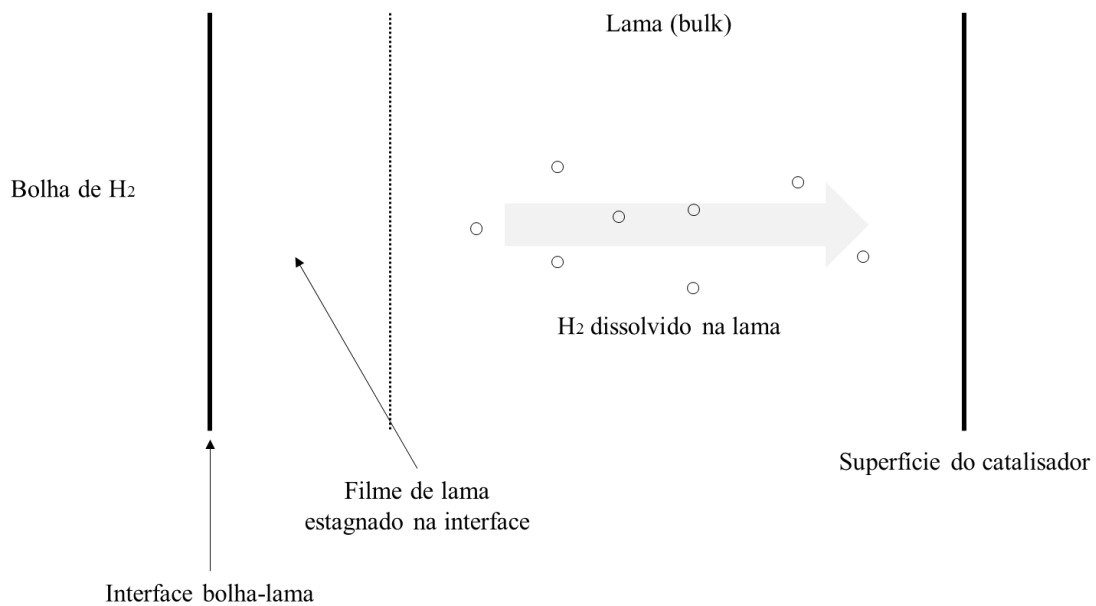
3.4.1. R-01

O reator 1, como já dito, é um reator de leito de lama, no qual a reação acontece por meio de transferência de massa das bolhas de hidrogênio à lama, e da lama (bulk até a superfície do catalisador. Embora a lama seja viscosa, o reator possui agitação para homogeneização do conteúdo, e para evitar a formação de caminhos preferenciais das bolhas, que podem diminuir a eficiência do processo, criar gradientes de concentração, e pontos onde a seletividade do catalisador seja maior (TAHIR et al, 2009).

O reator de leito de lama é bastante adequado para a reação de hidrogenação do benzeno por três principais fatores: possui excelente resposta para altas pressões, possui baixa queda de pressão, e possui excelente transferência de massa em comparação com outros tipos de reatores (TAHIR et al, 2009), e nesse caso, quanto melhor a transferência de massa, mais otimizado é o processo.

O esquema de transferência de massa está mostrado abaixo na Figura 3.6:

Figura 3.6. Representação do mecanismo de reação no R-01



Fonte: próprio autor

A primeira etapa da transferência de massa é a passagem do gás da bolha para o filme estagnado:

$$rv = k_g a_g (C_g - C_{ig}) \quad (3.1)$$

k_g : coeficiente de transferência de massa de difusão do gás hidrogênio na lama

a_g : área interfacial de bolha de gás-lama por unidade de volume de bolha

C_g : concentração de gás hidrogênio na bolha

C_{ig} : concentração de gás hidrogênio na interface gás-lama

A segunda etapa da transferência de massa é a passagem do filme estagnado ao bulk da lama:

$$rv = k_l a_g (C_{il} - C_l) \quad (3.2)$$

k_l : coeficiente de transferência de massa de absorção de gás

C_{il} : concentração de gás hidrogênio na interface gás-lama na parte de filme estagnado

C_l : concentração de gás hidrogênio na lama (bulk)

A terceira etapa da transferência de massa é a difusão por completo no bulk da lama. Considerando que o reator tenha mistura perfeita, e que o gás se difunde uniformemente por todo o volume de lama, a equação dessa etapa é desprezada.

A quarta etapa é a transferência de massa do bulk da lama à superfície do catalisador:

$$rv = k_c a_c (C_l - C_s) \quad (3.3)$$

k_c : coeficiente de transferência de massa de lama-catalisador

a_c : área superficial do catalisador

C_s : concentração de gás hidrogênio na superfície externa do catalisador

A quinta e última etapa é a reação de hidrogenação, e difusão do produto à lama. Como dito anteriormente, a reação é de primeira ordem para a concentração de hidrogênio, logo tal reação assume a seguinte taxa:

$$rv = k a_c C_s \quad (3.4)$$

k : constante específica de taxa de reação

As manipulações algébricas mostradas no Apêndice C resultam na seguinte expressão:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{a_c}{a_g k_g} + \frac{H a_c}{a_g k_l} + H \left[\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right] \quad (3.5)$$

As seguintes considerações são adotadas:

- A atividade do catalisador é alta, logo k é um número elevado, e $1/k$ tende a zero.
- A área das bolhas é consideravelmente maior que a área superficial de catalisador, ou seja, $a_g \gg a_c$, e a_c/a_g tende a zero.

Aplicando as considerações:

$$k_0 = \frac{k_c}{H} \quad (3.6)$$

Assim, a taxa final de reação assume a seguinte expressão:

$$rv = k_0 a_c C_g \quad (3.7)$$

Logo:

$$rv = \frac{k_c a_c C_g}{H} \quad (3.8)$$

Assumindo que o reator é um reator de agitação:

$$V = F \int_0^{Xe} \frac{dX}{rv} = F \frac{(Xe-0)}{rv} \quad (3.9)$$

Sendo F a vazão de entrada de benzeno no reator, e Xe a conversão no reator, que é de 0,9. Considerando boas práticas de projeto, respeitando que o volume ocupado deve ser 75% do volume total do reator:

$$V_{projeto} = \frac{V}{0,75} \quad (3.10)$$

Considerando o reator cilíndrico, altura e diâmetro são calculados pelo volume do cilindro. A razão altura/diâmetro foi obtida de heurística do trabalho de Tahir et al (2009): a razão deve ser maior que 3 e menor que 6.

3.4.2. R-02

O reator de leito fixo completa a conversão de benzeno, chegando a uma conversão global de mais de 99,9%. Assim como o reator 1, o reator 2 utiliza catalisadores de níquel-alumina. Segundo Chang et al (2002), o mecanismo de reação de hidrogenação no leito fixo consiste na adsorção do anel aromático no catalisador, e a molécula de hidrogênio é adicionada ao anel aromático em passos diferentes em sequência. A etapa limitante desse processo, novamente, é a transferência de massa.

A hipótese que Chang et al (2002) leva em conta para encontrar a taxa de reação consiste na aproximação do processo a um estado de quase-equilíbrio, no qual a adsorção é reversível e rápida o suficiente para que não haja reações paralelas indesejáveis, e o catalisador usado possui um formato de 3-lobe, formato similar ao “nype de paus”. Os experimentos de Chang et al (2002) em modelos de bancada e planta piloto para hidrogenação do benzeno forneceram a seguinte equação de taxa de reação:

$$rv = \frac{k_1 K_B K_H C_A C_H}{[3K_B C_B + [K_H C_H]^{1/\gamma+1}]^{\gamma+1}} \quad (3.11)$$

O parâmetro γ indica o estado da adsorção do hidrogênio. Seu valor é 1 para adsorção não dissociativa, e 2 para adsorção dissociativa envolvendo mais de uma molécula de hidrogênio para um único anel. Nesse caso, $\gamma = 2$ pois três moléculas de gás hidrogênio são envolvidas para hidrogenação de um anel aromático.

A taxa representada na equação acima é dependente da concentração de hidrogênio e de benzeno, sendo necessária integração numérica para encontrá-la (FOGLER, 2006):

$$F \frac{dX}{dW} = -rv \quad (3.12)$$

O reator de leito fixo possui uma queda de pressão que não pode ser desprezada. A equação diferencial acima deve estar em conjunto com algum modelo que descreva perda de carga. No caso desse projeto, é a Equação de Ergun em termos de massa de catalisador (FOGLER, 2006):

$$\frac{dP}{dW} = - \frac{\beta_0}{A_c(1-\phi)\rho_c} \frac{P_0 T}{P T_0} \frac{F_T}{F_{T0}} \quad (3.13)$$

A combinação das duas equações diferenciais, após integração numérica da equação que descreve a variação da conversão pela massa de catalisador, deve ser resolvida por um método numérico, por exemplo, Runge Kutta de 4ª ordem, pois a solução analítica é dificultada devido à complexa cinética de reação (PERRY, 2008).

A literatura fornece faixas de valores para velocidade espacial da reação em leito fixo. Segundo a literatura de Metaxas e Papayannakos (2006), experimentos de reação de hidrogenação de benzeno em leito fixo resultaram em velocidade espacial de 20 h⁻¹ a 60 h⁻¹. Para efeitos de simplificação de cálculo e por ser uma análise preliminar, será considerada a velocidade espacial mais lenta, de 20 h⁻¹, que gera um tempo de residência de 0,05 h. Obtendo os dados de simulação, a vazão volumétrica de entrada no reator é de 45,394 m³/h. Logo pode-se calcular o volume multiplicando a vazão volumétrica pelo tempo de residência.

$$\tau = \frac{V}{v_0} \rightarrow V = \tau v_0 \quad (3.14)$$

Segundo as heurísticas mencionadas na literatura de Woods (2007), a razão comprimento do reator pelo diâmetro do catalisador deve ser maior que 100, e a razão diâmetro do reator pelo diâmetro do catalisador deve ser maior que 10. Segundo Chang et al (2002), o diâmetro do catalisador HTC400 pode chegar a 5 mm. Usando tal estimativa, temos que:

$$H \geq 0,5 \text{ m}$$

$$D \geq 0,05 \text{ m}$$

Chang et al (2002) em seus estudos, chegou em um resultado de um reator cilíndrico com 0,8 m de diâmetro, com 3,5 m de comprimento, resultando em uma relação L/D de 4,375.

3.4.3. Separador 1 – F-01

O primeiro componente de separação é o tambor flash, usado para separar o gás do líquido. Visto que a parte gasosa é constituída predominantemente de gás hidrogênio, e que a diferença de volatilidade entre a fase gasosa e a fase líquida é bastante grande, o flash não demanda um grande volume, nem um aparato muito sofisticado para expansão.

Tal dimensionamento do tambor de flash pode ser encontrado na literatura de Minton (1986) e Walas (2012). O dimensionamento começa com a obtenção do fator F_{lv} . Para isso, determinadas propriedades das correntes foram obtidas por meio da simulação no COCO, que estão mostradas junto com os resultados.

$$F_{lv} = \frac{L_m}{V_m} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_l}} \quad (3.15)$$

Tal fator é usado para calcular a constante K_{tambor} , cuja fórmula é a seguinte:

$$K_{tambor} = CTE \cdot \exp[A + B \ln F_{lv} + C (\ln F_{lv})^2 + D (\ln F_{lv})^3 + E (\ln F_{lv})^4] \quad (3.16)$$

Onde CTE = 1 ft/s; A = -1,87748; B = -0,81458; C = -0,18707; D = -0,01452; E = -0,00101

O cálculo do K_{tambor} é necessário para descobrir a máxima velocidade permitida de vapor (u_{perm}):

$$u_{perm} = K_{tambor} \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v}} \quad (3.17)$$

A velocidade máxima permitida é usada para cálculo da área transversal do tambor (A_c):

$$A_c = \frac{V_m}{u_{perm} \cdot 3600 \cdot \rho_v} \quad (3.18)$$

O diâmetro do flash é obtido pela fórmula da área do círculo. Considerando um flash cilíndrico, é recomendado que a altura do flash esteja entre 3 a 5 vezes o seu diâmetro.

3.4.4. Separador 2 – C-01

A segunda operação unitária de separação é a coluna de destilação/estabilização. Seu objetivo não propriamente fracionar diferentes componentes de uma corrente, como acontece em refinarias de petróleo, mas sim aumentar a pureza do ciclo-hexano para atender níveis de padrão analítico, e estabilizá-lo para que seja possível um armazenamento seguro. (TAHIR et al, 2009). A coluna remove os gases ainda remanescentes na corrente de ciclo-hexano devido à alta temperatura e a contracorrente presente na coluna, dessorevendo os gases quase em sua totalidade.

O dimensionamento da coluna foi feito com auxílio dos simuladores COCO e ChemSep. Os seguintes passos de dimensionamento foram analisados:

- Tipo de operação
- Configurações de operação
- Seleção do interior (prato ou recheio)

O tipo de operação selecionado no ChemSep foi “Coluna de Equilíbrio” de destilação simples, com condensador e refeedor ambos parciais.

A pressão do interior da coluna foi considerada constante em 10 bar. A alta pressão impede que aconteça um efeito de flash na corrente de entrada, assim como diminui a demanda de energia no refeedor (TAHIR et al, 2009). A efeito de uma estimativa preliminar, a perda de carga foi desprezada, bem como a perda de calor e a perda de eficiência ao longo do comprimento da coluna.

A razão de refluxo foi fixada em 1,3 (CHANG et al, 2002), e o principal ponto chave da iteração de cálculo foi a condição de funcionamento do refeedor: recuperação de benzeno. O reagente aromático do processo é o principal contaminante do produto, logo deve estar com sua concentração praticamente zerada. A condição de cálculo para o refeedor parcial é 99% de recuperação do benzeno no topo da coluna.

Feitos os ajustes e escolhido um *troubleshooting* de número de estágios de equilíbrio, a simulação foi feita no COCO. Inicialmente com 10 pratos, para minimizar os custos com a coluna, é necessário saber o mínimo de estágios de equilíbrio necessários para que o produto de fundo tenha pureza maior que 99,9%. Para fazer essa otimização foi feito um estudo paramétrico no COCO, variando o número de estágios de 10 para 5, fornecendo os resultados de pureza do produto de fundo em cada uma das situações.

A seleção do interior da coluna foi feita por uma análise comparativa entre usos gerais de colunas de pratos e colunas de recheio, segundo literatura de Tahir et al (2009), mostrada na Tabela 3.1:

Tabela 3.1. Análise comparativa para recheio de coluna de destilação

| | Coluna de pratos | Coluna de recheio |
|-------------|---|---|
| Usos gerais | Líquidos não corrosivos, lípidos e não espumantes | Preferencialmente para líquidos corrosivos |
| Escala | Volumes de grande escala | Preferencialmente volumes menores de produção devido ao custo do recheio e ao tempo de residência |
| Pressão | Aplicações com alta ou baixa queda de pressão | Aplicações com baixa queda de pressão |
| Objetivo | Fracionamento | Purificação |
| Custo | Viabilidade diminui quanto menor for o diâmetro da coluna | Altamente dependente do tipo e quantidade de recheio |

Fonte: (TAHIR et al, 2009)

Visto que a produção de 40 ton/dia não é uma escala de produção mundial (apenas um sétimo da produção da Braskem), e que o ciclo-hexano é levemente corrosivo, a alternativa de coluna recheada torna-se viável, e será usada para simulação. Devido ao custo e maior disponibilidade, os anéis de Pall foram escolhidos como recheio, além de que oferecem bons resultados para distribuição gasosa e transferência de massa (TAHIR et al, 2009).

O dimensionamento de altura, diâmetro e tamanho dos anéis foi feito pela aba “*Rating*” do ChemSep, assumindo os seguintes parâmetros:

Tabela 3.2. Parâmetros para dimensionamento da coluna de destilação

| Parâmetro | Valor | Fonte |
|--------------------------------|-------|---------------------------|
| Fator do sistema | 1 | <i>Default</i> do ChemSep |
| Porcentagem de afogamento | 75% | (TAHIR et al, 2009) |
| Eficiência | 1 | Aproximação |
| Altura mínima para alimentação | 0,2 | <i>Troubleshooting</i> |

Todos os outros parâmetros que aparecem na aba “*Rating*” são default do ChemSep e não foram levados em conta para uma análise preliminar.

3.5. Análise de controle de processo

Aqui, serão analisados os controles presentes nos principais equipamentos do processo: os dois reatores, o tambor de flash e a coluna de destilação/estabilização.

A análise feita nesse presente trabalho é preliminar e identificadora de variáveis mais críticos de controle. Detalhamento de instrumentação, tipo de sinal entre a instrumentação e controles avançados (PLCs, SCADA, cascata, feedforward) encaixam-se como sugestões de projetos futuros.

3.6. Análise de segurança

Como todo processo químico industrial, o processo IFP de produção de ciclo-hexano possui seu impacto ambiental e necessidade de cuidados específicos com segurança do processo. O foco do presente capítulo é fornecer uma análise preliminar de segurança e riscos do processo baseada na análise HAZOP, e uma breve descrição do impacto ambiental do processo. É perceptível que em alguns pontos do processo, tais impactos coincidem-se.

A análise HAZOP é uma análise de uma equipe de segurança do trabalho que visa levantar todo e qualquer tipo de perigo que a instalação química possa oferecer. Resumidamente, deve-se:

- Escolher um ponto de estudo (um tanque, uma tubulação, uma linha de energia, um reator, uma operação unitária, etc.);
- Escolher um parâmetro do projeto (fluxo, nível, temperatura, pressão, concentração, taxa de reação, viscosidade, etc.);
- Aplicar uma palavra-guia;
- Identificar o desvio da idealidade;

- Avaliar as causas do desvio;
- Avaliar consequências (se houver);
- Recomendar a ação mitigatória

As palavras-guia do HAZOP são as seguintes, e possuem o seguinte significado:

Figura 3.7. Palavras-guia da análise HAZOP

| Palavras-guia | Significado | Comentários |
|------------------|---|---|
| NÃO, NENHUM | A negação completa da intenção de projeto | Nenhuma parte da intenção do projeto é alcançada, mas nada mais acontece. |
| MAIS, MAIOR | Aumento quantitativo | Aplica-se a quantidades como vazão e temperatura e a atividades como aquecimento e reação. |
| MENOS, MENOR | Diminuição quantitativa | Aplica-se a quantidades como vazão e temperatura e a atividades como aquecimento e reação. |
| BEM COMO, TAMBÉM | Aumento qualitativo | Todas as intenções de projeto e operação são alcançadas, junto com outras atividades, como, por exemplo, a contaminação dos fluxos de processo. |
| PARTE DE | Diminuição qualitativa | Apenas algumas das intenções do projeto são alcançadas, outras não. |
| INVERSO | A lógica contrária | Mais aplicável a atividades como fluxo ou reação química. Também aplicável a substâncias, como, por exemplo, veneno em vez de antídoto. |
| OUTRO QUE | Substituição completa | Nenhuma parte da intenção original é alcançada – a intenção original é substituída por alguma outra coisa. |
| MAIS CEDO QUE | Cedo demais ou na ordem errada | Aplica-se a etapas de processo ou ações. |
| MAIS TARDE QUE | Tarde demais ou na ordem errada | Aplica-se a etapas de processo ou ações. |
| ONDE MAIS | Em outros locais | Aplica-se aos locais do processo ou aos locais nos procedimentos de operação. |

Fonte: Crowl e Louvar (2015)

O modelo de análise que será usado para avaliar o Reator 01 é o seguinte:

| Parâmetro | Palavra-guia | Desvio | Causas | Consequências | Ação de controle |
|-----------|--------------|--------|--------|---------------|------------------|
| | | | | | |

Tal análise requer o máximo de informações disponíveis a qual o processo possa ter, incluindo PFDs e P&IDs. Como a presente análise preliminar não tratará de fluxogramas mais avançados, a análise não será considerada HAZOP, e sim uma avaliação de segurança. Além disso, o equipamento mais crítico de todos em questão de segurança é o reator 01 (R-01), devido a sua alta pressão (a mais alta em todo o processo), e pela reação de hidrogenação (altamente exotérmica) acontecer quase que totalmente nele. Os maiores riscos a serem avaliados no HAZOP, pois, são o risco de inflamabilidade em vazamentos, visto que todos os componentes são combustíveis, e o risco de explosão devido à alta pressão e liberação de calor (RADUZAN et al, 2018).

3.7. Aspectos ambientais

Toda indústria, seja ela de qual tipo for, possui uma pegada ambiental, que pode aparecer diretamente, devido a emissões de poluentes gasosos, resíduos sólidos ou líquidos,

e alterações no solo, ou indiretamente, se o processo não for poluidor, porém demandar grande quantidade de energia, ou equipamentos com materiais específicos que demandem grande custo para serem feitos. Os países mais desenvolvidos economicamente, e os que estão em desenvolvimento, cada vez mais contam com exigências socioambientais mais rígidas para as indústrias reduzirem o impacto ambiental. Assim, prever e investir em tecnologias ambientais é precaver-se de multas, e aproveitar o marketing decorrente da preocupação da empresa.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US Environmental Protection Agency) desenvolveu uma planilha que avalia processos industriais em termos de potenciais impactos ambientais (PEI), especificamente oito categorias (EPA, 2022):

- Toxicidade humana por ingestão (HTPI)
- Toxicidade humana por exposição (HTPE)
- Toxicidade aquática (ATP)
- Toxicidade terrestre (TTP)
- Potencial de aquecimento global (GWP)
- Potencial de perigo para camada de ozônio (ODP)
- Potencial de formação de smog (poluição atmosférica) (SMP)
- Potencial de acidificação (AP)

A ideia do algoritmo, denominado de WAR (Waste Reduction) é mostrar qual das categorias possui o maior potencial, para assim a indústria embasar-se melhor nos investimentos ambientais.

As configurações necessárias para o software fornecer os resultados de impacto são: as vazões de entrada do processo, as vazões de saída do processo (tanto os rejeitos quanto o produto final) e a quantidade de energia fóssil usada. As vazões de entrada e saída foram obtidas pelos balanços de massa, e, considerando que o aquecedor localizado antes do reator 01 opera com gás natural, ele gera uma quantidade de calor com a queima de combustível.

3.8. Custos

O dimensionamento de equipamentos, descrito na seção 3.4, é a base para a estimativa preliminar de custo dos equipamentos. Os tópicos a seguir detalham a análise econômica preliminar do processo IFP.

3.8.1. Margem bruta

O início da avaliação é o cálculo da margem bruta, que consiste na diferença de custo entre produtos e reagente. Hipoteticamente, é o maior valor de ciclo-hexano por kg produzido que se pode obter.

$$\text{Margem bruta} = C_{\text{produtos}} - C_{\text{reagentes}} = C_{C_6H_{12}} - [C_{C_6H_6} + C_{H_2}] \quad (3.19)$$

Obviamente, caso a margem bruta de um projeto dê negativa, ele é descartado, ou muda-se o princípio da obtenção do produto.

Os valores de reagentes e produto levados em conta para cálculo da margem bruta foram os seguintes:

Tabela 3.3. Cotação das commodities para cálculo de margem bruta

| Item | Custo | Ano | Localidade | Referência |
|--------------|--------------|------|------------|-------------------------|
| Benzeno | US\$ 0,33/kg | 2006 | EUA | (RADUZAN et al, 2018) |
| Hidrogênio | US\$ 2,00/kg | 2022 | EUA | (VALOR ECONÔMICO, 2022) |
| Ciclo-hexano | R\$ 4,50/kg | 2014 | EUA | (BNDES, 2014) |

3.8.2. Material dos equipamentos

O custo dos equipamentos, além de seu dimensionamento, é dependente do seu material de construção. Geralmente, na indústria petroquímica, encontram-se equipamentos e tubulações feitas de aço comum, aço carbono, aço inoxidável, ligas de cobre, ligas de níquel, ligas de alumínio, materiais refratários, materiais poliméricos e materiais compósitos, cada um com a sua indicação de uso. A Tabela 3.4 traz um resumo de indicações de diferentes tipos de materiais.

Tabela 3.4. Resumo de recomendações de uso de materiais para composição de equipamentos de processo

| Material | Recomendação |
|--------------------------|--|
| Ferro e aço convencional | Processos com baixa oxidação, processos que possibilitem troca de equipamento de modo fácil. Caso esteja em ambiente oxidante, altamente recomendável uma camada de <i>coating</i> ou de polímero para proteger o casco. |

| Material | Recomendação |
|-----------------------|---|
| Aço inoxidável | Componente com muitas variações e muitos usos. Excelente resistência à corrosão. Pode ser usado em ambientes com uma corrosão agressiva e temperaturas elevadas (até 500°C). |
| Ligas de níquel | As ligas de níquel são muito aplicadas em processos de alto teor alcalino |
| Ligas de cobre | Excelentes para troca térmica |
| Ligas de alumínio | Possuem alta resistência a corrosão devido à formação de óxido de alumínio, porém não deve ser usada para suportar materiais que podem remover essa película, como por exemplo hidrácidos. |
| Materiais refratários | São usados nas condições mais extremas de temperatura e pH, como por exemplo na siderurgia, ou em reatores fornalhas, nos quais a temperatura passa de 1000°C. Também, são indicados para isolamento térmico. |
| Materiais poliméricos | Usos bastante específicos, de condições de corrosão muito severas na qual o material refratário não é viável devido ao seu custo. Armazenamento de soda cáustica e ácido fluorídrico é um exemplo de aplicação. |

Fonte: (TAHIR et al, 2009); (CHANG et al, 2002)

Os equipamentos submetidos à uma pressão de mais de 30 bar ou uma temperatura de mais de 150°C, bem como a presença significativa de ciclo-hexano ou benzeno, com um tempo de residência maior do que 1 min, por comportarem um ambiente mais agressivo em relação à temperatura e à corrosão, serão dimensionados considerando aço inoxidável. Os demais, aço carbono comum.

3.8.3. Custos com equipamentos – Matche

O Matche é um site que, colocando como entrada dimensões de um determinado equipamento, ele resulta em um custo estimado em dólares (US\$), na localidade da costa do Golfo do México (Texas, EUA) do ano de 2014. A aplicação é escrita em código de JavaScript, e pode calcular o custo de até 275 tipos diferentes de equipamentos, como por exemplo trocadores, vasos, colunas, reatores, secadores, cristalizadores, etc. (MATCHE, 2014). O software foi usado para estimar o custo do R-01 e da C-01.

3.8.4. Custos com equipamentos – Referências para projeto

Ao longo do tempo, diversos trabalhos de análise econômica foram sendo realizados e catalogados, gerando um grande acúmulo de referências para cada processo e equipamento dimensionado. Towler e Sinnott (2008) sintetizam o custo e o método de cálculo do custo de alguns equipamentos baseado em faixas de valores de algum parâmetro de interesse:

Figura 3.8. Dados para estimativa de custo de equipamentos (parte I)

| Equipment | Units for Size, S | S_{Lower} | S_{Upper} | a | b | n | Note |
|--|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| <i>Agitators & mixers</i> | | | | | | | |
| Propeller | driver power, kW | 5.0 | 75.0 | 4,300 | 1,920 | 0.8 | |
| Spiral ribbon mixer | driver power, kW | 5.0 | 35.0 | 11,000 | 420 | 1.5 | |
| Static mixer | Liters/s | 1.0 | 50.0 | 780 | 62 | 0.8 | |
| <i>Boilers</i> | | | | | | | |
| Packaged, 15 to 40 bar | kg/h steam | 5,000.0 | 200,000.0 | 4,600 | 62 | 0.8 | |
| Field erected, 10 to 70 bar | kg/h steam | 20,000.0 | 800,000.0 | -90,000 | 93 | 0.8 | |
| <i>Centrifuges</i> | | | | | | | |
| High-speed disk | diameter, m | 0.26 | 0.49 | 63,000 | 260,000 | 0.8 | |
| Atmospheric suspended basket | power, kW | 2.0 | 20.0 | 37,000 | 1,200 | 1.2 | |
| <i>Compressors</i> | | | | | | | |
| Blower | m ³ /h | 200.0 | 5,000.0 | 4,200 | 27 | 0.8 | |
| Centrifugal | driver power, kW | 132.0 | 29,000.0 | 8,400 | 3,100 | 0.6 | |
| Reciprocating | driver power, kW | 100.0 | 16,000.0 | 240,000 | 1.33 | 1.5 | |
| <i>Conveyors</i> | | | | | | | |
| Belt, 0.5 m wide | length, m | 10.0 | 500.0 | 21,000 | 340 | 1.0 | |
| Belt, 1.0 m wide | length, m | 10.0 | 500.0 | 23,000 | 575 | 1.0 | |
| Bucket elevator, 0.5 m bucket | height, m | 10.0 | 35.0 | 14,000 | 1,450 | 1.0 | |
| <i>Crushers</i> | | | | | | | |
| Reversible hammer mill | tonne/h | 20.0 | 400.0 | 400 | 9,900 | 0.5 | |
| Pulverizers | kg/h | 200.0 | 4,000.0 | 3,000 | 390 | 0.5 | |
| <i>Crystallizers</i> | | | | | | | |
| Scraped surface crystallizer | length, m | 7.0 | 280.0 | 41,000 | 40,000 | 0.7 | |
| <i>Distillation columns</i> | | | | | | | |
| See pressure vessels, packing, and trays | | | | | | | |
| <i>Dryers</i> | | | | | | | |
| Direct contact rotary | area, m ² | 11.0 | 180.0 | -7,400 | 4,350 | 0.9 | 1 |
| Pan | area, m ² | 1.5 | 15.0 | -5,300 | 24,000 | 0.5 | 2 |
| Spray dryer | evap rate kg/h | 400.0 | 4,000.0 | 190,000 | 180 | 0.9 | |
| <i>Evaporators</i> | | | | | | | |
| Vertical tube | area, m ² | 11.0 | 640.0 | 17,000 | 13,500 | 0.6 | |
| Agitated falling film | area, m ² | 0.5 | 12.0 | 29,000 | 53,500 | 0.6 | |

Figura 3.9. Dados para estimativa de custo de equipamentos (parte II)

| Equipment | Units for Size, S | S_{Lower} | S_{Upper} | a | b | n | Note |
|----------------------------------|--------------------------|-------------|-------------|---------|--------|-----|------|
| <i>Exchangers</i> | | | | | | | |
| U-tube shell and tube | area, m ² | 10.0 | 1,000.0 | 10,000 | 88 | 1.0 | |
| Floating head shell and tube | area, m ² | 10.0 | 1,000.0 | 11,000 | 115 | 1.0 | |
| Double pipe | area, m ² | 1.0 | 80.0 | 500 | 1,100 | 1.0 | |
| Thermosyihon reboiler | area, m ² | 10.0 | 500.0 | 13,000 | 95 | 1.0 | |
| U-tube Kettle reboiler | area, m ² | 10.0 | 500.0 | 14,000 | 83 | 1.0 | |
| Plate and frame | area, m ² | 1.0 | 180.0 | 1,100 | 850 | 0.4 | 3 |
| <i>Filters</i> | | | | | | | |
| Plate and frame | capacity, m ³ | 0.4 | 1.4 | 76,000 | 54,000 | 0.5 | |
| Vacuum drum | area, m ² | 10.0 | 180.0 | -45,000 | 56,000 | 0.3 | |
| <i>Furnaces</i> | | | | | | | |
| Cylindrical | duty, MW | 0.2 | 60.0 | 53,000 | 69,000 | 0.8 | |
| Box | duty, MW | 30.0 | 120.0 | 7,000 | 71,000 | 0.8 | |
| <i>Packings</i> | | | | | | | |
| 304 ss Raschig rings | m ³ | | | 0 | 3,700 | 1.0 | |
| Ceramic intalox saddles | m ³ | | | 0 | 930 | 1.0 | |
| 304 ss Pall rings | m ³ | | | 0 | 4,000 | 1.0 | |
| PVC structured packing | m ³ | | | 0 | 250 | 1.0 | |
| 304 ss structured packing | m ³ | | | 0 | 3,200 | 1.0 | 4 |
| <i>Pressure vessels</i> | | | | | | | |
| Vertical, cs | shell mass, kg | 150.0 | 69,200.0 | -400 | 230 | 0.6 | 5 |
| Horizontal, cs | shell mass, kg | 250.0 | 69,200.0 | -2,500 | 200 | 0.6 | |
| Vertical, 304 ss | shell mass, kg | 90.0 | 124,200.0 | -10,000 | 600 | 0.6 | 5 |
| Horizontal, 304 ss | shell mass, kg | 170.0 | 114,000.0 | -15,000 | 560 | 0.6 | |
| <i>Pumps and drivers</i> | | | | | | | |
| Single-stage centrifugal | flow Liters/s | 0.2 | 500.0 | 3,300 | 48 | 1.2 | |
| Explosion-proof motor | power, kW | 1.0 | 2,500.0 | 920 | 600 | 0.7 | |
| Condensing steam turbine | power, kW | 100.0 | 20,000.0 | -19,000 | 820 | 0.8 | |
| <i>Reactors</i> | | | | | | | |
| Jacketed, agitated | volume, m ³ | 0.5 | 100.0 | 14,000 | 15,400 | 0.7 | |
| Jacketed, agitated, glass-lined | volume, m ³ | 0.5 | 25.0 | 13,000 | 34,000 | 0.5 | |
| <i>Tanks</i> | | | | | | | |
| Floating roof | capacity, m ³ | 100.0 | 10,000.0 | 53,000 | 2,400 | 0.6 | |
| Cone roof | capacity, m ³ | 10.0 | 4,000.0 | 5,700 | 700 | 0.7 | |
| <i>Trays</i> | | | | | | | |
| Sieve trays | diameter, m | 0.5 | 5.0 | 100 | 120 | 2.0 | 6 |
| Valve trays | diameter, m | 0.5 | 5.0 | 130 | 146 | 2.0 | 6 |
| Bubble cap trays | diameter, m | 0.5 | 5.0 | 200 | 240 | 2.0 | 6 |
| <i>Utilities</i> | | | | | | | |
| Cooling tower & pumps | flow liters/s | 100.0 | 10,000.0 | 61,000 | 650 | 0.9 | 7 |
| Packaged mechanical refrigerator | evaporator duty, kW | 50.0 | 1,500.0 | 4,900 | 720 | 0.9 | |
| Water ion exchange plant | flow m ³ /h | 1.0 | 50.0 | 6,200 | 4,300 | 0.7 | |

O cálculo para obtenção do custo do equipamento segue a seguinte equação (TOWLER, SINNOTT, 2008):

$$C = a + b.S^n \quad (3.20)$$

Onde C é o custo do equipamento, baseado na Costa do Golfo do México (Texas, EUA) em 2006; a e b são constantes (encontradas na Figura 3.8 e na Figura 3.9), e n é o exponencial para o tipo de equipamento. A fórmula é válida apenas para valores de S (variável de interesse) do equipamento dentro da faixa mostrada.

O método foi usado para cálculo do custo do recheio da C-01.

3.8.5. Custos com equipamento – Capcost

O Capcost é um método de estimativa de custo de equipamento disponível na bibliografia de Turton (2009). Existem vários métodos diferentes para diferentes equipamentos, dos quais aqui será usado:

- Estimativa de custo para vasos (usado para o casco do R-02)

$$F_p = \left[\frac{(P+1)D}{2(849,6-0,6(P+1))} + 0,00315 \right] \quad (3.21)$$

$$Custo = 10^{(K_1+K_2 \cdot \log V + K_3 \cdot (\log V)^2)} (B_1 + B_2 F_m F_p) \quad (3.22)$$

Onde:

V = volume (m³)

P = pressão (bar)

D = diâmetro (m)

F_p = fator de pressão

F_m = fator de material

Os parâmetros necessários para o cálculo do custo estão mostrados na Tabela 3.5:

Tabela 3.5. Parâmetros para cálculo do custo de vasos fechados

| Tipo | K1 | K2 | K3 | B1 | B2 | F _m (CS) | F _m (SS) | F _m (Ni) | F _m (Ti) | V _{min} (m ³) | V _{max} (m ³) |
|--------|--------|--------|--------|------|------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Horiz. | 3,5565 | 0,3776 | 0,0905 | 1,49 | 1,52 | 1 | 3,1 | 7,1 | 9,4 | 0,1 | 628 |
| Vert. | 3,4974 | 0,4485 | 0,1074 | 2,25 | 1,82 | 1 | 3,1 | 7,1 | 9,4 | 0,3 | 520 |

Fonte: TURTON et al, 2009

3.8.6. Custos com equipamento – Guthrie

A correlação de Guthrie é uma correlação simplificada universal para vasos e torres, e no presente caso, será usada para estimativa do custo do equipamento F-01. A correlação é a seguinte (GUTHRIE, 1974):

$$Custo = 101,9 \cdot D^{1,066} H^{0,82} F_m F_p \quad (3.23)$$

Onde:

D = diâmetro (ft)

H = altura (ft)

F_p = fator de pressão

F_m = fator de material

As tabelas Tabela 3.6 e Tabela 3.7 mostram os parâmetros necessários para o cálculo do custo:

Tabela 3.6. Tabela para obtenção do F_p

| | | | | | | | | | |
|----------------|-----|------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| P (psi) | <50 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| F _p | 1 | 1,05 | 1,15 | 1,2 | 1,35 | 1,45 | 1,6 | 1,8 | 1,9 |

Fonte: GUTHRIE, 1974

Tabela 3.7. Tabela para obtenção do F_m

| Material | CS | SS |
|--------------------------|----|------|
| F _m revestido | 1 | 2,25 |
| F _m maciço | 1 | 3,67 |

Fonte: GUTHRIE, 1974

A pressão no F-01 é de 20 bar, que equivale aproximadamente a 290 psi. O valor do F_p foi obtido fazendo interpolação linear entre a pressão de 200 e 300 psi:

$$\frac{290-200}{300-200} = \frac{F_p-1,15}{1,2-1,15} \quad (3.24)$$

O F-01 é constituído de aço carbono (*carbon steel* – sigla CS) convencional, e por ter uma menor resistência a corrosão, é importante ser revestido.

O índice CEPCI de 1974 está disponível na bibliografia de Vatavuk (2002), com o valor de 165,4.

3.8.7. Custo com equipamento – Red Bag (massa da C-01)

Para encontrar a estimativa de custo da coluna de destilação, usou-se o software Red Bag, que calcula a massa do vaso tendo como entrada para cálculo os seguintes parâmetros, mostrados na Tabela 3.8:

Tabela 3.8. Tabela de parâmetros para cálculo do peso da coluna

| Parâmetro | Valor | Fonte |
|--------------------------------|------------------------|--|
| Tipo do vaso | Cilíndrico | - |
| Pressão | 12 bar | Pressão de design = 1,2P (SINNOTT, 2005) |
| Temperatura | 180°C | Obtido na simulação, máxima temperatura dentro da coluna |
| Máximo stress (SS 316L) | 172,369 bar | ROLLED METAL PRODUCTS, 2022 |
| Gravidade Específica (SS 316L) | 7950 kg/m ³ | YAMCO YAMASHIN, 2022 |
| Diâmetro | 370 mm | Obtido no dimensionamento |
| Diâmetro nominal da coluna | 10 mm | SINNOTT, 2005 |
| Permissividade de corrosão | 0,5 mm | Mínimo valor possível |
| Norma | ASME | - |

3.8.8. Correção de escala em custos

O custo do equipamento ou de alguma operação pode ser feito usando uma escala de projeto diferente do original, e corrigida por uma fórmula proposta por Sinnott (2005):

$$C_2 = C_1 \left[\frac{S_2}{S_1} \right]^n \quad (3.25)$$

Onde C_2 é o custo na escala de produção de interesse S_2 , C_1 é o custo na escala de produção S_1 , e n é o índice conhecido como regra dos seis décimos para projetos, cujo valor é 0,6.

3.8.9. Fator de Lang

Uma análise preliminar de instalação de processo químico não leva em conta custos detalhados com estrutura civil dos equipamentos (unifilar com distribuição de carga, por exemplo), custos detalhados de tubulação (isométricos), custos com instalações elétricas, instrumentação, dentre outros custos.

Para uma estimativa preliminar do custo total do capital de uma planta, há a fórmula do fator de Lang (TOWLER, SINNOTT, 2008):

$$C = F \cdot \sum C_{equipamentos} \quad (3.26)$$

A estimativa de custo total da planta, pois, é a soma do custo de todos os equipamentos principais, multiplicados por um fator (fator de Lang) dependente do tipo de processo que a planta comporta:

Tabela 3.9. Fatores de Lang para diferentes aplicações

| Valor de F | Aplicação |
|------------|------------------------------------|
| 3,1 | Processamento de sólidos |
| 4,7 | Processamento de fluidos |
| 3,63 | Processamento de sólidos e fluidos |

Visto que os produtos e reagentes são todos fluidos, o fator de Lang usado nesse projeto é 4,7.

3.8.10. Cepci

O CEPCI (*chemical engineering plant cost index* - índice de custo de plantas químicas) modifica o custo de uma instalação química de ano para ano, considerando aspectos de inflação da moeda e variação no valor agregado de tudo o que compõe uma planta química (matérias-primas, utilidades, equipamentos, catalisadores, preço global do produto, etc.). Assim, para uma estimativa preliminar de correção, o índice é bastante razoável para correção temporal de preço de instalações e equipamentos. A tabela de CEPCI está mostrada no apêndice A, e está contida no documento do (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

A correção de custos feita pelo CEPCI é a seguinte:

$$C_{2020} = C_{AnoX} \frac{CEPCI_{2020}}{CEPCI_{AnoX}} \quad (3.27)$$

3.8.11. Big mac Index

O Big Mac index é um índice que consegue ajustar o preço de determinado item em outro país levando em conta a desvalorização da moeda do país de interesse em relação ao dólar, e o preço do sanduíche “Big Mac” no país de interesse, pois o Big Mac é um dos poucos produtos que, seja em qualquer lugar do mundo, possui a mesma composição, e devido a essa padronização, pode ser usado como uma boa estimativa de custo do capital nos países. O índice está disposto no apêndice B.

Sendo assim, custos de equipamentos cotados fora do Brasil são corrigidos para preço nacional da seguinte maneira:

$$C_{Brasil} = C_{mundo} \frac{R\$}{Moeda\ do\ país} \frac{\$1\ em\ termos\ do\ Big\ Mac\ no\ País}{\$1\ em\ termos\ do\ Big\ mac\ no\ Brasil} \quad (3.28)$$

Ou seja, considera-se o preço do mundo, multiplica-se pela cotação aproximada da moeda no ano de 2022, e divide pelo valor da moeda em termos do Big Mac Index. O resultado se dá em moeda do país no qual a cotação foi calculada, e tal custo deve ser transformado em BRL (Reais brasileiros - R\$) pela cotação em questão. Nesse presente trabalho, utilizou-se a cotação do dia 02/01/2022, demonstrada no tópico a seguir.

3.8.12. Cotação de moedas

A cotação de moedas seguirá a figura do Big Mac Index (mostrada no apêndice B), cujos valores das moedas dos diversos países dizem respeito a comparação com o dólar no dia 2 de janeiro de 2022.

3.8.13. Valor presente limite

A fórmula do valor presente limite é usada para trazer todos os lucros e despesas futuras para o momento presente, de modo a saber em quanto tempo o investimento se paga (*ROI – return over investment*). A fórmula é a seguinte:

$$VPL = C_0 + \sum_{t=1}^n \frac{B_t}{[1+i]^t} \quad (3.29)$$

Onde:

VPL = valor presente limite, que quando seu valor é zero, é o exato momento o qual o investimento se pagou no tempo

C_0 = investimento inicial

B_t = balanço orçamentário no ano t

i = taxa de juros

Atualmente, segundo dados financeiros do Nubank e do Banco central, a taxa de juros do Brasil está na casa de 13,25% a 13,75%, com sucessivas altas desde 2021. É um instrumento que torna mais rentável os investimentos em renda fixa, porém encarece o crédito e o investimento. Em um momento de contenção econômica do Brasil e do mundo, altas taxas de juros estão sendo consideradas para diminuir a quantidade de dinheiro em circulação, e assim, diminuir a inflação e o aumento exagerado de preços. Neste presente projeto, a taxa de juros escolhida será de 13,25% ao ano.

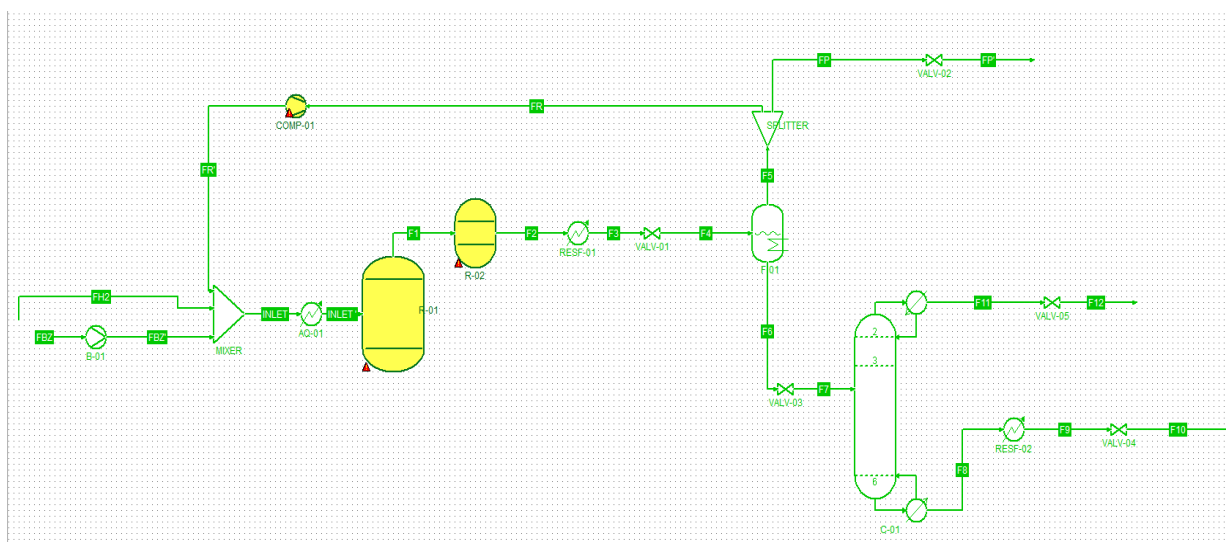
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico mostrará os resultados obtidos no balanço de massa, no dimensionamento, na análise de controle, na análise de segurança, nos aspectos ambientais, e no custo, com um breve comentário em cada um.

4.1. Balanço de massa

Nesse subtópico estão os resultados das simulações quanto ao balanço de massa: a vazão molar de cada corrente, e sua respectiva fração de cada componente. A Figura 4.1 mostra o nome dos equipamentos e de cada uma das correntes, para facilitar o entendimento do balanço de massa.

Figura 4.1. Representação do processo de produção no COCO



Fonte: Próprio autor

Tabela 4.1. Resultados do balanço de massa entrada do R-01

| Correntes | FBZ | FH2 | FR' |
|----------------------|---------|--------|--------|
| Pressão | 35 bar | 35 bar | 35 bar |
| Temperatura | 25,87°C | 50°C | 116°C |
| Vazão molar (kmol/h) | 19,84 | 75 | 1,3517 |
| X H2 | 0 | 0,9079 | 0,5458 |
| X Chx | 0 | 0 | 0,0247 |
| X Bz | 1 | 0 | 0 |
| X CH4 | 0 | 0,0092 | 0,0414 |
| X N2 | 0 | 0,0829 | 0,3885 |
| X MCP | 0 | 0 | 0 |

Tabela 4.2. Resultados do balanço de massa do R-02

| Correntes | F1 | F2 |
|----------------------|---------|---------|
| Pressão | 34 bar | 33 bar |
| Temperatura | 204°C | 204°C |
| Vazão molar (kmol/h) | 42,6236 | 36,7311 |
| X H ₂ | 0,3580 | 0,2551 |
| X Chx | 0,4197 | 0,5405 |
| X Bz | 0,0466 | 0,0005 |
| X CH ₄ | 0,0175 | 0,0203 |
| X N ₂ | 0,1582 | 0,1836 |
| X MCP | 0 | 0 |

Tabela 4.3. Resultados do balanço de massa do F-01

| Correntes | F4 | F5 | F6 |
|----------------------|---------|---------|---------|
| Pressão | 20 bar | 18 bar | 18 bar |
| Temperatura | 65,73°C | 47,76°C | 47,76°C |
| Vazão molar (kmol/h) | 36,7311 | 16,8963 | 19,8348 |
| X H ₂ | 0,2551 | 0,5458 | 0,0073 |
| X Chx | 0,5405 | 0,0243 | 0,9803 |
| X Bz | 0,0005 | 0,00004 | 0,0010 |
| X CH ₄ | 0,0203 | 0,0413 | 0,0024 |
| X N ₂ | 0,1836 | 0,3885 | 0,0090 |
| X MCP | 0 | 0 | 0 |

92% da corrente F5 é purgada, e o restante é recomprimida a 35 bar, e retorna ao reator de leito de lama (R-01) pela corrente FR. A corrente F6 é expandida a 10 bar, e destinada a coluna de destilação.

Tabela 4.4. Resultados do balanço de massa da C-01

| Correntes | F7 | F11 | F8 |
|----------------------|-----------|---------|----------|
| Pressão | 10 bar | 10 bar | 10 bar |
| Temperatura | 48,1874°C | 93,13°C | 181,58°C |
| Vazão molar (kmol/h) | 19,8348 | 0,3956 | 19,4392 |

| | | | |
|-------|--------|--------|--------|
| X H2 | 0,0073 | 0,3215 | 0,0000 |
| X Chx | 0,9803 | 0,1579 | 0,9990 |
| X Bz | 0,0010 | 0,0005 | 0,0010 |
| X CH4 | 0,0024 | 0,1133 | 0,0000 |
| X N2 | 0,0090 | 0,4068 | 0,0000 |
| X MCP | 0 | 0 | 0 |

4.2. Dimensionamento

Nesse presente subtópico, estão presentes os resultados de dimensionamento de equipamentos calculados para os reatores R-01, R-02, e os separadores F-01 e C-02.

4.2.1. R-01

Para o cálculo da área superficial de catalisador por unidade de volume (a_c), foram necessários os seguintes parâmetros encontrados na literatura:

Tabela 4.5. Parâmetros para cálculo do a_c

| Parâmetro | Símbolo | Valor | Fonte |
|-----------------------------|---------|--------------------------|-------------------------|
| Superfície específica | S_e | 70000 cm ² /g | (ROBLES IGLESIAS, 2017) |
| Densidade do líquido | ρ | 0,8586 g/cm ³ | (TAHIR et al, 2009) |
| Concentração de catalisador | C_x | 0,07% (v/v) | (TAHIR et al, 2009) |

A massa de catalisador por unidade de volume (m_x) é calculada da seguinte forma:

$$m_x = C_x \rho \quad (4.1)$$

A superfície específica por unidade de volume é calculada, da seguinte forma:

$$a_c = m_x S_e \quad (4.2)$$

O cálculo do coeficiente de transferência de massa de lama-catalisador (k_c) é uma correlação obtida por Tahir et al (2009):

$$k_c \left[\frac{\mu}{\rho D_{i_{H_2}}} \right]^{2/3} = 0,34 \left[\frac{\Delta P \mu g}{\rho} \right]^{1/3} \quad (4.3)$$

Onde:

Tabela 4.6. Parâmetros para obtenção do k_c

| Parâmetro | Símbolo | Valor | Fonte |
|--------------------------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Viscosidade da lama | μ | $1,389 \cdot 10^{-5}$ Pa.s | (TAHIR et al, 2009) |
| Densidade do líquido | ρ | 0,8586 g/cm ³ | (TAHIR et al, 2009) |
| Queda de pressão | ΔP | 101325 Pa | (FORESTIERE et al, 1982) |
| Difusividade do H ₂ | $D_{i_{H_2}}$ | $3,8 \cdot 10^{-9}$ m ² /s | (TAHIR et al, 2009) |
| Aceleração da gravidade | g | 9,81 m/s ² | Padrão |

Foram obtidos os seguintes resultados:

$$m_x = 0,0006 \text{ g/cm}^3$$

$$a_c = 42,714 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

$$k_c = 0,3437 \text{ cm/s}$$

Para o cálculo da taxa de reação (rv), é necessário achar primeiro o C_g . Os seguintes parâmetros são necessários:

Tabela 4.7. Parâmetros para obtenção da rv

| Parâmetro | Símbolo | Valor | Fonte |
|--------------------------|-----------|---------------|---------------------|
| R (cte universal) | R | 8,314 J/mol.K | Padrão |
| Temperatura de reação | T | 477,15 K | (TAHIR et al, 2009) |
| Fração de gás hidrogênio | X_{H_2} | 0,8958 | Obtido na simulação |
| Pressão no reator | P | 3445050 Pa | Obtido na simulação |

A pressão parcial de H₂ é sua fração no gás multiplicada pela pressão total:

$$P_{H_2} = P X_{H_2} = 3086075,79 \text{ Pa}$$

Seguindo a Lei de Gases Ideais:

$$C_g = C_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{RT} = 777,9 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 0,00156 \text{ g/cm}^3$$

Com o valor da Lei de Henry de 1765,4 (TAHIR et al, 2009), é possível calcular a taxa de reação:

$$rv = \frac{k_c a_c C_g}{H} \quad (4.4)$$

$$rv = 2,1242 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$$

E com a taxa, é possível calcular o volume:

$$V = 2,335 \text{ m}^3$$

Considerando boas práticas de projeto, respeitando que o volume calculado deve ser 75% do volume original do reator, tem-se:

$$V_{projeto} = \frac{V}{0,75} = 3,1133 \text{ m}^3$$

Considerando o reator cilíndrico, a razão altura/diâmetro deve estar dentro do intervalo [3,6] (TAHIR et al, 2009). Assumindo a razão de 4:

$$\pi \frac{D^2}{4} L = 3,1133$$

$$\pi \frac{D^2}{4} 4D = 3,1133$$

$$D^3 = 0,99099$$

Essa equação só possui uma raiz real:

$$D = 0,996999 \approx 1 \text{ m}$$

$$H = 4 \text{ m}$$

O tempo de residência é a divisão do volume de projeto pela vazão volumétrica no reator, no caso a de saída. Considerando regime estacionário, o tempo espacial é igual ao tempo de residência:

$$v_0 = \frac{\text{vazão mássica de gás na saída}}{\text{densidade do gás na saída}} = \frac{525,59 \text{ g/s}}{0,0417 \text{ g/cm}^3} = 12604,076 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$$

$$= 0,0126 \text{ m}^3/\text{s}$$

Os dois parâmetros para o cálculo da vazão volumétrica foram obtidos pela simulação.

$$\tau = \frac{V}{v_0} = 247,01 \text{ s} = 4,117 \text{ min}$$

4.2.2. R-02

Multiplicando o tempo de residência obtido na referência pela vazão volumétrica da simulação:

$$\tau = \frac{V}{v_0} \rightarrow V = \tau v_0 = 2,2697 \text{ m}^3$$

Usando as heurísticas de Woods (2007) e de Chang (2002), tem-se que:

$$\pi \frac{D^2}{4} L = 2,2697$$

$$\pi \frac{D^2}{4} 4,375D = 2,2697$$

$$D^3 = 0,660542$$

Tal equação possui uma solução real e duas soluções complexas. Como as soluções complexas não convêm:

$$D = 0,87 \text{ m}$$

$$H = 3,81 \text{ m}$$

O reator tubular possui um diâmetro suscetível a gradientes de concentração radiais. Para que tal fato indesejado não aconteça, o reator deve ser posicionado de maneira vertical com fluxo de corrente de cima para baixo, e a entrada do reator deve distribuir a vazão uniformemente por meio do que se assemelha um “chuveiro”, usado em reatores de gotejamento (CHANG et al, 2002). Embora no referido processo a vazão seja gasosa, o “chuveiro” ajuda a distribuir uniformemente a vazão, embora haja o custo de uma maior perda de carga (CHANG et al, 2002).

4.2.3. F-01

O resultado dos parâmetros, bem como o resultado do diâmetro e da altura do flash, está mostrado abaixo:

Tabela 4.8. Parâmetros para dimensionamento do tambor de flash obtidos na simulação

| Parâmetro | Símbolo | Valor | Fonte |
|--------------------------|----------|-------------------------|---------------------|
| Vazão mássica do líquido | L_m | 1646,633 kg/h | Obtido na simulação |
| Vazão mássica do vapor | V_m | 245,263 kg/h | Obtido na simulação |
| Densidade do vapor | ρ_v | 9,75 kg/m ³ | Obtido na simulação |
| Densidade do líquido | ρ_l | 751,6 kg/m ³ | Obtido na simulação |

$$F_{lv} = \frac{L_m}{V_m} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_l}} = 0,7645$$

$$K_{tambor} = 0,1879 \text{ ft/s}$$

$$u_{perm} = K_{tambor} \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v}} = 1,6392 \frac{\text{ft}}{\text{s}} = 0,4996 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$A_c = \frac{V_m}{u_{perm} \cdot 3600 \cdot \rho_v} = 0,01399 \text{ m}^2$$

Resultando assim, pela fórmula da área do círculo, em um diâmetro de 0,1335 m. De modo a ter dimensões exatas, assume-se diâmetro de 0,15 m.

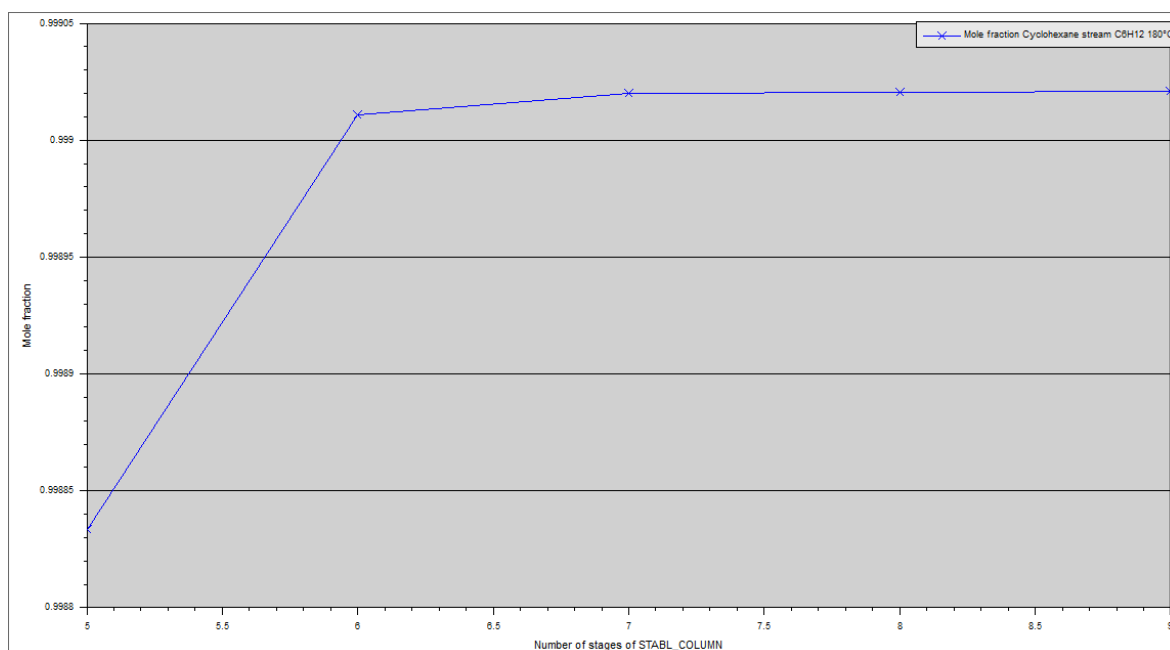
Considerando um flash cilíndrico, assumindo a altura do flash 5 vezes o seu diâmetro, tem-se uma altura do tambor de 0,75 m. Assim, calcula-se o volume do flash:

$$V = \frac{\pi D^2 H}{4} = 0,01325 \text{ m}^3 = 13,25 \text{ L}$$

4.2.4. C-01

Antes do cálculo das dimensões, o estudo paramétrico para otimização do número de estágios de equilíbrio foi feito, levando em conta também a otimização da razão de refluxo. Na Figura 4.2 estão os resultados:

Figura 4.2. Resultado da análise paramétrica do número de estágios de equilíbrio



Fonte: Próprio autor

O resultado mostra que 6 estágios de equilíbrio fornecem pureza acima do alvo. No entanto, é perceptível um decaimento de 7 para 6 estágios, e esse decaimento torna-se mais acentuado de 6 para 5. Visto que foram adotadas algumas aproximações de idealidade para aproximação dos cálculos o número de estágios de equilíbrio escolhido foi 7. Além disso, segundo o trabalho de Tahir et al (2009), é preferível que se tenha alimentação localizada mais ao topo da coluna para favorecer a contracorrente, e conseqüentemente a dessorção. Assim, foi escolhido o estágio 3 para alimentação (levemente abaixo do topo, visto que o estágio 1 é o condensador).

Usando os parâmetros descritos nos Materiais e Métodos, e considerando uma coluna com 7 estágios de equilíbrio, têm-se os seguintes resultados:

Figura 4.3. Resultados do dimensionamento da coluna de destilação

Quick column rating

Reference: ChemSep CO Unit 01

Default internals: Sieve 2ft

Default system factor: 1

Default fraction of flood: 0.75

Default efficiency: 1

Default height liq. feed (m): 0.2

Liq. Maldistribution (%): 5

Max. #/bed: 35

Reboiler res. times (s): 10

Product: 180

System factors: Koch, Norton, Specified

Efficiencies: Duss-Taylor, Traditional

Maldistribution: Klemas, Lockett

| Section | 1 | 2 |
|------------------------------|-------------|-------------|
| Start stage | 2 | 3 |
| End stage | 3 | 6 |
| Internal type | Pall 1" | Pall 1" |
| System factor | 1 | 1 |
| Flood fraction | 0.75 | 0.75 |
| Method slope equilibrium lin | McCabe-Thie | McCabe-Thie |
| Efficiency estimated | 1 | 1 |
| HETS estimated (m) | 0.382 | 0.406 |
| FPL/Maldistribution | 0.993 | 0.972 |
| Area fraction | 1 | 1 |
| Flow parameter | 8.5 | 0.4 |
| Capacity factor (m/s) | 0.008 | 0.039 |
| Diameter section (m) | 0.16 | 0.37 |
| Design stage | 3 | 5 |
| Height section (m) | 0.76 | 1.62 |
| Empty (m3) | 0 | 0 |
| Diameter (m) | 0.37 | |
| Height (m) | 4.66 | |

Fonte: Próprio autor

É possível mudar o tipo de preenchimento na linha “*Internal Type*”, porém um tamanho de anel maior que 1” aumenta a altura da coluna. Para ter o menor espaço possível, o anel de Pall de 1” foi escolhido.

Assim, foi obtida uma coluna com diâmetro de $D = 0,37$ m e altura $L = 4,66$ m. Tal dimensionamento respeita a prática de $L/D < 30$, mitigando, assim, efeitos negativos de envergadura, torção, e sustentação da coluna.

4.3. Controle do processo: tabelas e P&I simplificados

4.3.1. R-01

Tabela 4.9. Resumo do P&I R-01

| Controlador | Objetivo | Variável controlada (medida) | Variável manipulada | Elementos presentes | Tipo |
|-------------|-----------------------|------------------------------|--|---|--------------|
| TC 1 | Controlar temperatura | Temperatura | Input de vazão de utilidade fria na recirculação de lama | Sensor Transmissor Controlador Conversor pneumático Válvula de controle | PID Feedback |

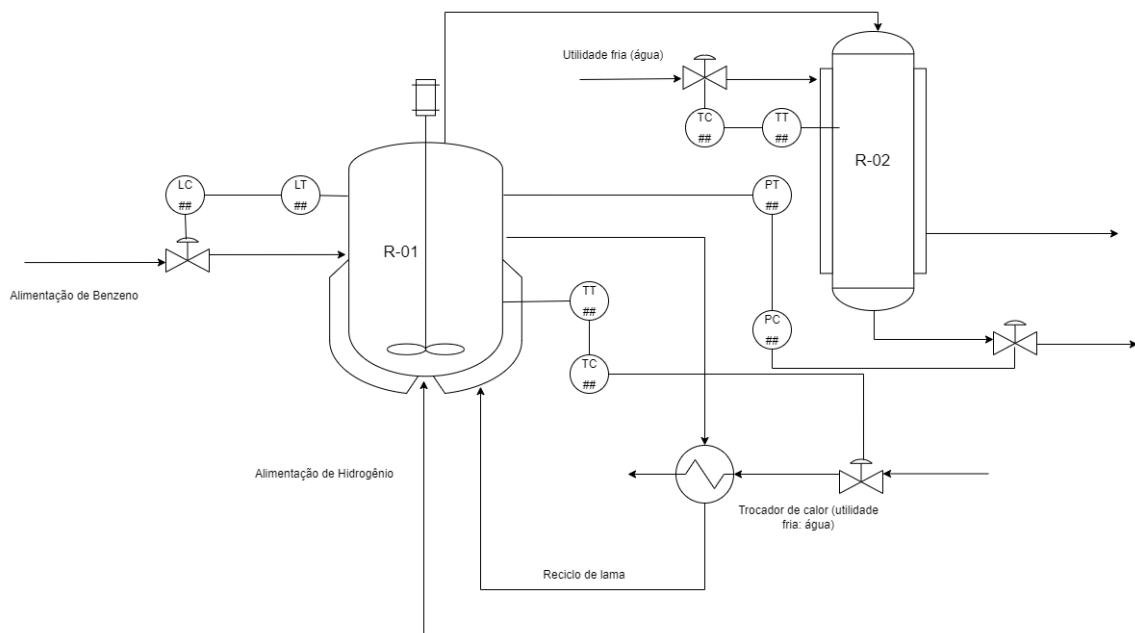
| | | | | | |
|------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|--|-------------|
| LC 1 | Controlar nível do reator | Nível de líquido (lama) | Vazão de entrada de benzeno | Sensor Transmissor Controlador Conversor pneumático Válvula de controle | PI Feedback |
| PC 1 | Controlar pressão no reator | Pressão | Vazão de saída no reator 02 | Sensor Transmissor Controlador Conversor pneumático Válvula de controle | PI Feedback |

4.3.2. R-02

Tabela 4.10. Resumo do P&I R-02

| Controlador | Objetivo | Variável controlada (medida) | Variável manipulada | Elementos presentes | Tipo |
|-------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------------|--|--------------|
| TC 2 | Controlar temperatura | Temperatura | Input de vazão de utilidade fria | Sensor Transmissor Controlador Conversor pneumático Válvula de controle | PID Feedback |

Figura 4.4. Representação simplificada do P&I para o R-01 e o R-02



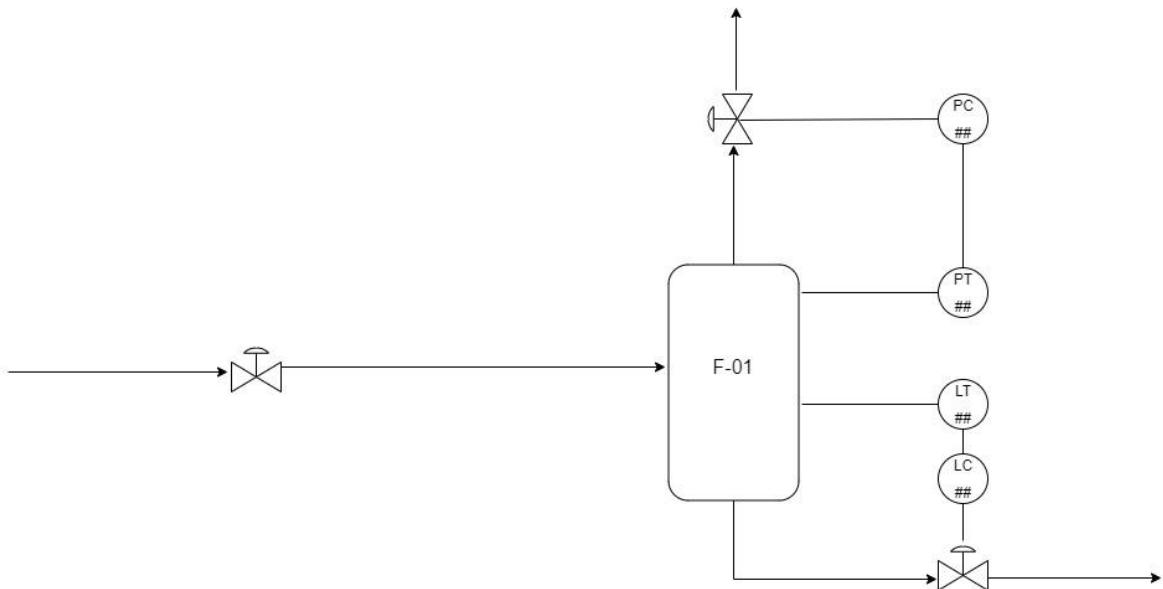
Fonte: próprio autor

4.3.3. F-01

Tabela 4.11. Resumo do P&I F-01

| Controlador | Objetivo | Variável controlada (medida) | Variável manipulada | Elementos presentes | Tipo |
|-------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|---|-------------|
| LC 2 | Controlar nível de líquido | Nível de líquido | Vazão de saída de líquido | Sensor Transmissor Controlador Conversor pneumático Válvula de controle | P Feedback |
| PC 2 | Controlar pressão | Pressão no flash | Vazão de saída de vapor | Sensor Transmissor Controlador Conversor pneumático Válvula de controle | PI Feedback |

Figura 4.5. Representação simplificada do P&I para o F-01



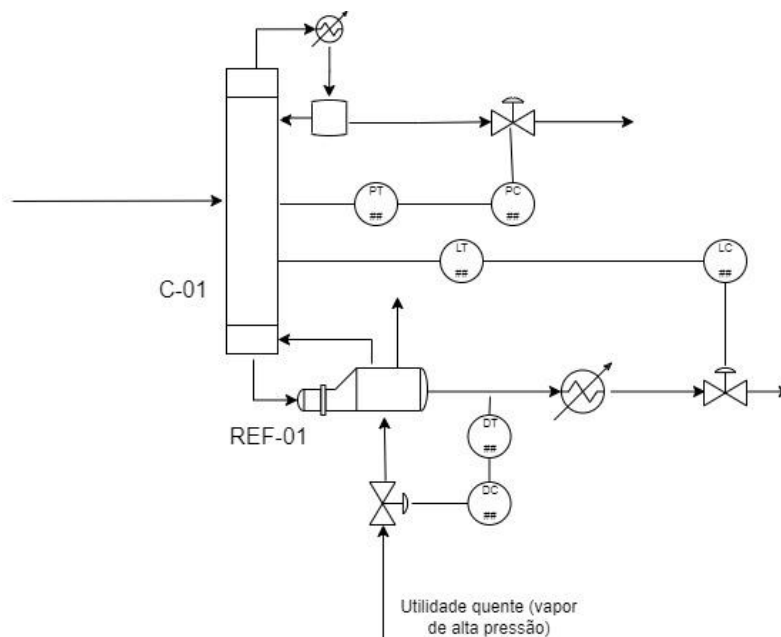
Fonte: próprio autor

4.3.4. C-01

Tabela 4.12. Resumo do P&I C-01

| Controlador | Objetivo | Variável controlada (medida) | Variável manipulada | Elementos presentes | Tipo |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---|--------------|
| DC 1 | Controlar composição de fundo | Densidade do produto de fundo | Vazão de utilidade quente no refeedor | Sensor Transmissor Controlador Conversor pneumático Válvula de controle | PID Feedback |
| PC 3 | Controlar pressão | Pressão interna da coluna | Vazão de saída do destilado | Sensor Transmissor Controlador Conversor pneumático Válvula de controle | PI Feedback |
| LC 3 | Controlar nível de líquido na coluna | Nível de líquido na coluna | Vazão de saída do produto de fundo | Sensor Transmissor Controlador Conversor pneumático Válvula de controle | PI Feedback |

Figura 4.6. Representação simplificada do P&I para a C-01



Fonte: próprio autor

4.4. Análise de segurança (apenas R-01)

A análise de segurança do reator 01 encontra-se abaixo na Tabela 4.13:

Tabela 4.13. Análise HAZOP R-01

| Parâmetro | Palavra-guia | Desvio | Causas | Consequências | Ação de controle |
|-------------------------|---------------------|---|--|---|--|
| Vazão de H ₂ | Não | Interrupção completa da vazão de H ₂ | Incrustação na linha, vazamento na tubulação | Diminuição da pressão no reator, menor taxa de reação, menor temperatura, cristalização da lama, isomerização de ciclo-hexano | Monitoramento da linha e da vazão, manutenção periódica da tubulação e das válvulas |
| | Menor | Vazão abaixo do normal | Incrustação na linha, vazamento na tubulação | Diminuição da pressão no reator, menor taxa de reação, menor rendimento do processo | Monitoramento da linha e da vazão, manutenção periódica da tubulação e das válvulas |
| | Maior | Vazão acima do normal | Desvio no abastecimento, falha na válvula da linha | Aumento da pressão no reator | Atuação do controle de processo, disco de ruptura ou válvula de alívio de pressão |
| Temperatura | Maior | Temperatura acima do normal | Má refrigeração | Aumento da pressão, descontrole da reação, degradação do ciclo-hexano, degradação do benzeno | Controle de processo atuando na refrigeração, malha de feedforward em cascata com feedback |
| | Menor | Temperatura abaixo do normal | Erro de controle de processo, problema na | Redução na taxa de reação, redução da eficiência do processo | Manutenção e monitoramento das válvulas, calibração do |

| Parâmetro | Palavra-guia | Desvio | Causas | Consequências | Ação de controle |
|--------------------|---------------------|----------------------------------|---|--|--|
| | | | válvula da utilidade fria | | controle de processo |
| Agitação do reator | Não | Sem nenhuma agitação | Falha no motor do impelidor, cristalização da lama | Transferência de massa prejudicada, formação de gradientes de concentração, eficiência do processo altamente prejudicada | Sensor de rpm do impelidor |
| | Menos | Agitação insuficiente | Falha no motor, mudança na viscosidade da lama | Transferência de massa prejudicada, formação de gradientes de concentração, eficiência do processo prejudicada | Sensor de rpm no impelidor |
| | Mais | Excesso de agitação | Descontrole no motor, lama muito diluída | Degradação mecânica do catalisador | Sensor de rpm do impelidor, análises laboratoriais periódicas do catalisador |
| Nível do reator | Mais | Nível do reator acima do normal | Falha no controle de processo, descontrole na vazão de entrada, problemas na vazão de saída | Acúmulo de pressão, formação de gradientes de concentração, agitação prejudicada | Calibração do controle de processo, monitoramento e manutenção das válvulas, alarme de transbordamento do reator |
| | Menos | Nível do reator abaixo do normal | Falha no controle do processo, problemas na | Despressurização, iminência de solidificação da lama, taxa de reação | Calibração do controle de processo, monitoramento e |

| Parâmetro | Palavra-guia | Desvio | Causas | Consequências | Ação de controle |
|------------------|---------------------|---|--|---|--|
| | | | alimentação, problemas na vazão de saída, vazamentos | prejudicada, exposição a vapores e líquido perigoso e inflamável | manutenção das válvulas, alarme de baixo nível do reator, alarme de vazamento |
| Taxa de reação | Menor | Baixa atividade no catalisador | Catalisador saturado | Menor pureza do produto final | Monitoramento periódico da saúde do catalisador, investimento em analisadores virtuais |
| | | Taxa de reação menor que o esperado | Baixa pureza das vazões de entradas | Acúmulo de impurezas no reator, eficiência prejudicada, contaminação do processo | Análise das matérias primas (controle de qualidade) |
| | Inverso | Reação favorecer a formação de benzeno e hidrogênio | Baixa pressão e temperatura descontrolada (alta) | Desequilíbrio na reação, eficiência prejudicada, acúmulo de hidrogênio | Calibrar os controladores, evitar oscilações muito grandes na temperatura e na pressão |
| Pressão | Maior | Acúmulo de pressão no reator | Incrustação no segundo reator, problema na tubulação de saída | Descontrole de reação, aumento de temperatura, aumento do risco de explosão | Instalação de disco de ruptura ou válvula de alívio de pressão |
| | Menor | Perda de pressão maior que o esperado | Vazamentos, problemas no segundo reator, problemas na vazão de | Menor eficiência do processo, menor conversão, risco de exposição a vapores perigosos | Monitoramento e manutenção dos equipamentos e tubulações, alarme de |

| Parâmetro | Palavra-guia | Desvio | Causas | Consequências | Ação de controle |
|-----------|--------------|--------|-----------------------|---------------|----------------------------|
| | | | entrada de hidrogênio | | despressurização do reator |

4.5. Aspectos ambientais

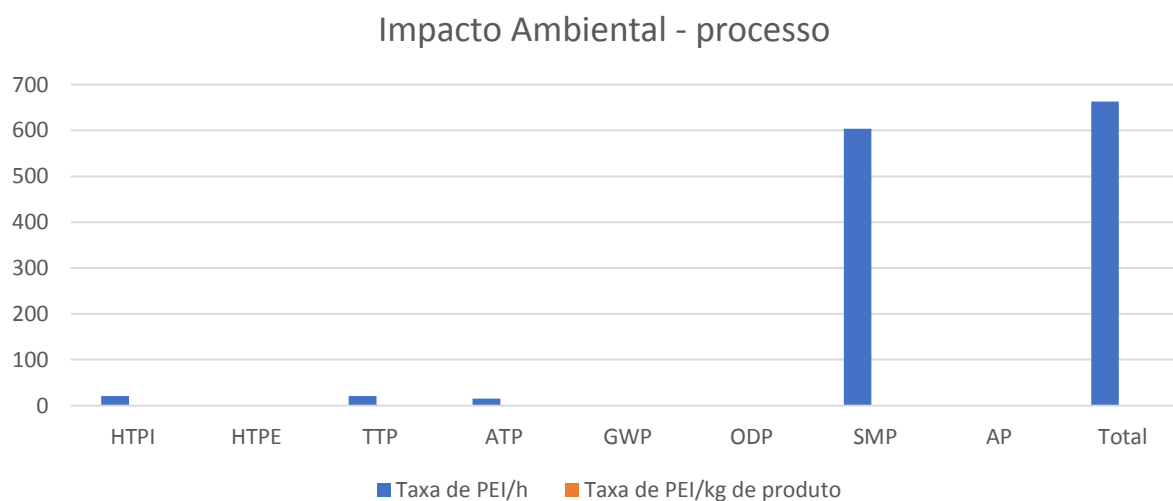
Os resultados obtidos com relação ao processo produtivo foram os seguintes:

Energia gerada no AQ-01: 1359,6948 MJ/h de energia com a queima do combustível.

Tabela 4.14. Taxa de PEI obtidas pela simulação no WAR

| | HTPI | HTPE | TTP | ATP | GWP | ODP | SMP | AP | Total |
|---------------------------|------|-------|------|------|------|-----|-------|------|---------|
| Taxa de PEI/h | 20,8 | 0,387 | 20,8 | 15,4 | 0,19 | 0 | 604 | 1,35 | 662,927 |
| Taxa de PEI/kg de produto | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,369 | 0 | 0,369 |

Figura 4.7. Resultado do impacto ambiental do processo

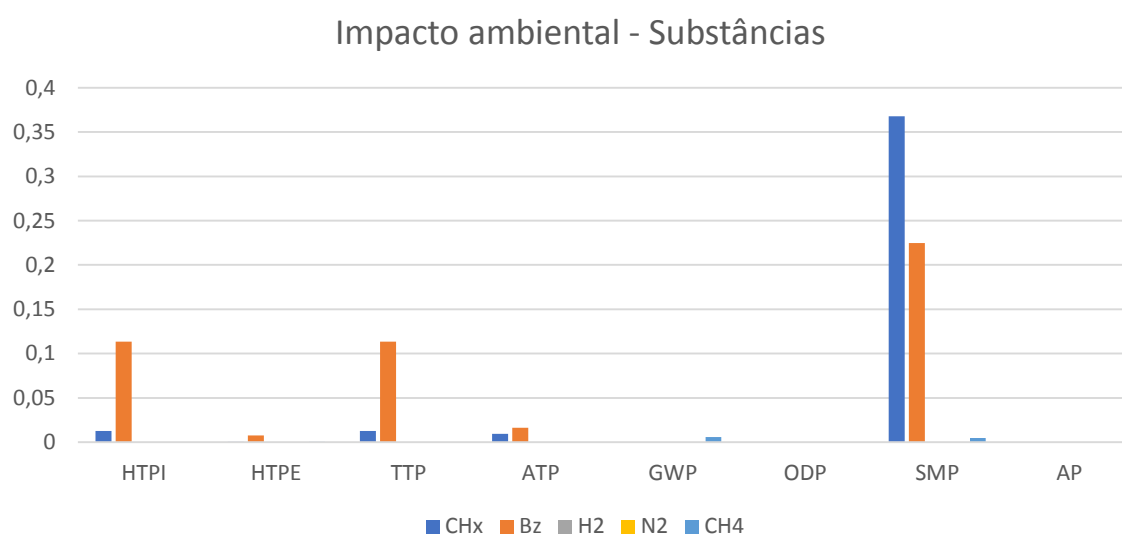


Os resultados obtidos com relação ao risco dos componentes no processo produtivo foram os seguintes:

Tabela 4.15. Resultado de simulação do risco dos componentes no processo

| | HTPI | HTPE | TTP | ATP | GWP | ODP | SMP | AP |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|-----|--------|----|
| CHx | 0,0126 | 0,0002 | 0,0126 | 0,0094 | 0 | 0 | 0,3678 | 0 |
| Bz | 0,1136 | 0,0074 | 0,1136 | 0,0161 | 0 | 0 | 0,2248 | 0 |
| H2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CH4 | 0 | 0,0004 | 0 | 0 | 0,0056 | 0 | 0,0045 | 0 |

Figura 4.8. Resultado do impacto ambiental das substâncias envolvidas no processo



É bastante notável a contribuição de poluição atmosférica, tanto do processo, quanto dos componentes. Segundo Tahir et al (2009), a contribuição de poluição atmosférica deve-se à evaporação de ciclo-hexano, que em exposição ao ar possui um comportamento de equilíbrio que facilita sua evaporação (SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2007), fato que também ocorre com o benzeno. Naturalmente, ele decompõe-se na atmosfera em frações menores, como o metano, e oxidado pelo oxigênio tornando-se dióxido e/ou monóxido de carbono. Além disso, a queima de gás combustível para aquecimento das correntes de entrada do reator 1 é outra fonte de poluição atmosférica.

Não há um grande risco com relação a exposição/ingestão de pequenas quantidades de ciclo-hexano. O seu vapor possui cheiro característico a pequenas quantidades, o que torna fácil sua detecção e o combate à exposição. Em altas concentrações, o ciclo-hexano perde o seu odor característico, e pode se tornar potencialmente perigoso, principalmente para o sistema nervoso, causando tontura, diminuição da atividade do sistema nervoso,

inconsciência, e até mesmo morte (TAHIR et al, 2009). O principal risco de toxicidade humana é o benzeno, o qual não há concentrações seguras de exposição e pode causar efeitos neurológicos muito danosos e até mesmo a morte (INCA, 2022).

4.6. Custos

Inicialmente, calculou-se a margem bruta do processo utilizando como base de cálculo a entrada de reagentes e a saída do produto de interesse, obtido na simulação. Além disso, a correção do custo por kg, mostrado na seção 3.8.1 foi feita usando a fórmula do CEPCI, do Big Mac Index, e a tabela de cotação de moedas:

Tabela 4.16. Cálculo da margem bruta

| | Benzeno | Hidrogênio | Ciclo-hexano |
|--|--------------|--------------|--------------|
| Vazão mássica (kg/h) | 1549,73 | 136,18 | 1635,88 |
| Valor do kg do componente | R\$ 2,90 | R\$ 1,03 | R\$ 4,74 |
| Valor por h | R\$ 4.494,77 | R\$ 1.971,23 | R\$ 7.756,28 |
| Quantidade necessária para produção de 1 kg de ciclo-hexano (kg) | 0,947 | 0,083 | 1 |
| Valor por kg de ciclo-hexano produzido | R\$ 2,75 | R\$ 1,20 | R\$ 4,74 |

Assim, por hora, obtém-se R\$ 1.290,29 reais de margem bruta, ou R\$ 0,79 por kg de ciclo-hexano produzido.

Antes do cálculo do custo de cada um dos equipamentos, o material de cada um deles foi escolhido, tomando como base a bibliografia de Tahir et al (2009) e Chang et al (2002). O resultado está na Tabela 4.17:

Tabela 4.17. Materiais escolhidos para cada equipamento

| Equipamento | Material |
|-------------|---------------------|
| R-01 | Aço inoxidável 316L |
| R-02 | Aço inoxidável 316L |
| F-01 | Aço carbono |
| C-01 | Aço inoxidável 316L |

4.6.1. R-01

O R-01, como dito na seção 3, é um reator de lama que possui sistema de mistura para garantir dispersão e homogeneidade das bolhas de hidrogênio na lama. Assim, para cálculo do seu custo, foi considerado um reator de agitação e com troca térmica, visto que possui um sistema de refrigeração. Com os seguintes dados de entrada para o cálculo do Matche:

- Volume = 822,44 gal
- Material Aço inoxidável 316L
- Pressão interna: até 600 psi
- Tipo: Agitação & Jaqueta

Resultado: US\$ 431.500,00 (Costa do Golfo, EUA, 2014).

Corrigindo o lugar, o ano e a moeda, temos: R\$ 3.290.469,79 (Brasil, 2022)

O catalisador empregado no R-01 é composto de uma mistura de níquel e alumina, possuindo formato esférico (TAHIR et al, 2009). Pelos resultados do dimensionamento, foi obtido um valor de 0,0006 g de catalisador por cm³ de lama. Como há 2,335 m³ de lama, a massa de catalisador necessária no R-01 é de 1401 g (1,401 kg de catalisador). Segundo o trabalho de Chang et al (2002), o custo anual do catalisador para reator hidrogenador usado é de US\$ 1.000,00 por ano, considerando que a produção de ciclo-hexano de seu trabalho é de 46,9 ton/h (1125,6 ton/dia), acha-se o custo do catalisador mudando sua escala:

$$C_2 = 1000 \left[\frac{40}{1125,6} \right]^{0,6} = US\$ 207,96$$

Tal valor é referente a um custo na União Europeia em 2000. O índice CEPCI está na bibliografia de Vatauvuk (2002), com valor de 394,1. Corrigindo o lugar, o ano e a moeda, temos que o custo anual de catalisador para o R-01 é de R\$ 1.143,90.

4.6.2. R-02

O R-02 é um leito fixo, representado por um vaso vertical fechado, recheado com catalisador. Para ele foi utilizado a correlação do Capcost, considerando que seu material é feito de aço inoxidável 316L (*Stainless Steel*, sigla SS).

O cálculo resultou em um custo de US\$ 11.094,74 do vaso (EUA, 2009). Corrigindo o lugar, o ano e a moeda, temos: R\$ 90.359,32 (Brasil, 2022).

A efeito de análise preliminar, o catalisador do R-02 possui o mesmo custo que o do R-01. Segundo o trabalho de Chang et al (2002), a porosidade do R-02 equivale a 0,33846.

Logo, 66,154% do volume do leito fixo está preenchido com catalisador, totalizando $66,154\% \times 2,2697 = 1,5015 \text{ m}^3$. Segundo Robles Iglesias (2017), a densidade do catalisador é de $2702,0 \text{ kg/m}^3$, resultado em 4057 kg de catalisador.

Exercendo cálculo de razão e proporção:

$$\frac{\text{R\$ } 1143,90}{1,401 \text{ kg}} = \frac{C}{4057 \text{ kg}} \quad (4.5)$$

Assim, $C = \text{R\$ } 3.312.489,86$

4.6.3. F-01

O F-01 é um tambor flash, representado por um vaso vertical fechado. Seu custo foi calculado pelo método de Guthrie (1974), resultado num valor de US\$ 119,66 (EUA, 1974). Corrigindo o lugar, o ano e a moeda, temos: R\$ 3.178,29 (Brasil, 2022).

4.6.4. C-01

A coluna C-01 também foi calculada pelo Matche, que estima o valor do equipamento pela massa de seu casco. A massa do casco da coluna foi estimada pelo software Red Bag. Os resultados estão dispostos a seguir:

Peso da coluna: $454,01 \text{ kg} = 1000,92 \text{ lbs}$

Resultado do custo da coluna no Matche: US\$ 20.000,00 (Costa do Golfo, EUA, 2014)

Corrigindo o lugar, o ano e a moeda, temos: R\$ 152.513,08 (Brasil, 2022).

O recheio da coluna é constituído por anéis de Pall de 1'' de diâmetro, sendo seu material aço inoxidável 304. Seu custo toma como base o volume da coluna, usando a fórmula encontrada na bibliografia de Towler e Sinnott (2008).

Volume da coluna:

$$\frac{\pi \cdot 0,37^2 \cdot 4,66}{4} = 0,501 \text{ m}^3$$

Custo do recheio = $4000 \times 0,501 = \text{US\$ } 2.004,00$ (Texas, EUA, 2006).

Corrigindo o lugar, o ano e a moeda, temos: R\$ 17.614,67 (Brasil, 2022).

4.6.5. Demais equipamentos

Os custos demais equipamentos, que dizem respeito a trocas térmicas e pressurização ao longo do projeto, foram obtidos por meio de projetos similares obtidos na literatura. A Tabela 4.18 mostra o valor desses equipamentos:

Tabela 4.18. Custos dos equipamentos de troca térmica e pressurização

| Equipamento | Valor | Local e ano | Correção (R\$, Brasil, 2022) | Fonte | Comentários |
|-------------|--------------------|------------------------------|------------------------------------|--------------------------|---|
| AQ-01 | US\$ 122.700,00 | Costa do Golfo, EUA, 2014 | R\$ 935.667,77 | MATCHE | Aquecedor de tubo cilíndrico, aço inoxidável 316L que suporta 1,3 milhões de BTU/h |
| TC-01 | US\$ 79.797,00 | Argentina, 2017 | R\$ 116.838,51 | ROBLES IGLESIAS, 2017 | Essa referência considera produção de 383,77 ton/dia de ciclo-hexano. A escala foi ajustada usando equação 3.32 |
| RESF-01 | US\$ 107.092,00 | Argentina, 2017 | R\$ 156.803,77 | ROBLES IGLESIAS, 2017 | Essa referência considera produção de 383,77 ton/dia de ciclo-hexano. A escala foi ajustada usando equação 3.32 |
| REF-01 | US\$ 171.369,00 | Argentina, 2017 | R\$ 250.917,95 | ROBLES IGLESIAS, 2017 | Essa referência considera produção de 383,77 ton/dia de ciclo-hexano. A escala foi ajustada usando equação 3.32 |

| Equipamento | Valor | Local e ano | Correção (R\$, Brasil, 2022) | Fonte | Comentários |
|-------------|----------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|---|
| RESF-02 | US\$ 17.832,00 | Argentina, 2017 | R\$ 26.109,56 | ROBLES IGLESIAS, 2017 | Essa referência considera produção de 383,77 ton/dia de ciclo-hexano. A escala foi ajustada usando equação 3.32 |
| COMP-01 | US\$ 5.500,00 | Costa do Golfo, EUA, 2014 | R\$ 41.941,10 | MATCHE | Compressor de ar tipo rotativo, pois a vazão de gás é pequena. |

Com isso, somando todos os custos dos equipamentos cotados, chega-se em um valor de R\$ 8.389.088,92. Multiplicando tal valor pelo fator de Lang de 4,7, tem-se a estimativa de aquisição de equipamentos, tubulação, instrumentação, suportes e elétrica de R\$ 39.461.423,56.

Além dos custos de aquisição dos equipamentos constituintes do processo, para o cálculo da taxa interna de retorno, foram considerados os custos com operação e engenharia para construção. A Tabela 4.19 mostra cada um desses custos.

Tabela 4.19. Resumo de custos operacionais

| Tipo de custo | Valor | Local e ano | Correção (R\$, Brasil, 2022) | Fonte | Comentários |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------------------------|-----------------------------|---|
| Engenharia básica | US\$ 557.100,00 | Argentina, 2017 | R\$ 815.557,63 | ROBLES IGLESIAS, 2017 | Essa referência considera produção de 383,77 ton/dia de ciclo-hexano. A escala foi ajustada |

| Tipo de custo | Valor | Local e ano | Correção (R\$, Brasil, 2022) | Fonte | Comentários |
|--|-------------------|-----------------|------------------------------|-----------------------|---|
| | | | | | usando equação 3.32 |
| Detalhamento | US\$ 911.500,00 | Argentina, 2017 | R\$ 1.334.615,41 | ROBLES IGLESIAS, 2017 | Essa referência considera produção de 383,77 ton/dia de ciclo-hexano. A escala foi ajustada usando equação 3.32 |
| Custos operacionais e manutenção geral | US\$ 1.202.000,00 | Argentina, 2017 | R\$ 1.230.285,78 | ROBLES IGLESIAS, 2017 | Essa referência considera produção de 383,77 ton/dia de ciclo-hexano. A escala foi ajustada usando equação 3.32 |

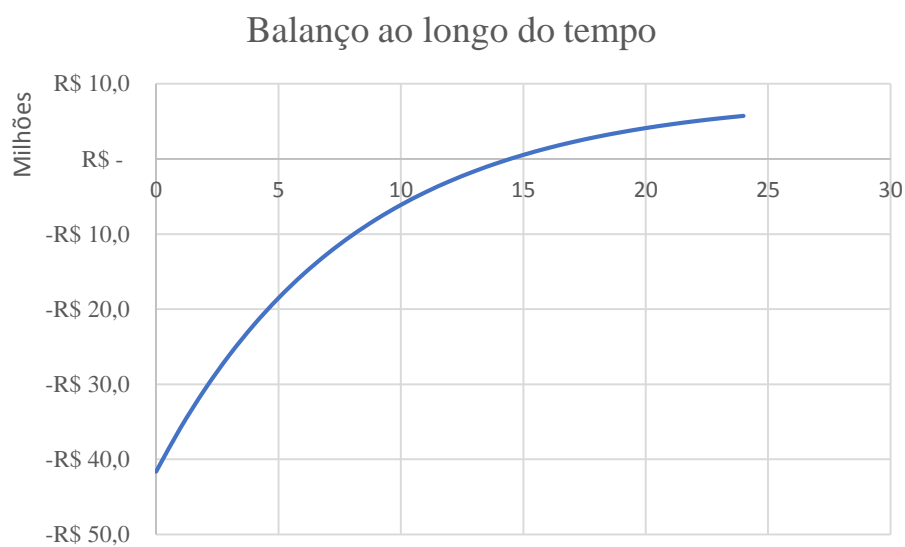
Somando o custo dos equipamentos com o da engenharia básica e do detalhamento, temos o valor inicial de investimento de R\$ 41.611.596,60. Os custos de operação, bem como as despesas com catalisador, são anuais, constituindo valor de R\$ 4.543.919,54 anuais.

4.6.6. Taxa interna de retorno

Do cálculo de margem bruta, mostrada na Tabela 4.16, tem-se uma margem de R\$ 1.290,29 por hora de operação. Considerando 24h de operação por 360 dias no ano, tem-se um lucro bruto de R\$ 11.148.105,60 por ano.

Usando a fórmula do valor presente limite, o seguinte gráfico de balanço de investimento no tempo foi obtido:

Figura 4.9. Balanço orçamentário ao longo do tempo



Fonte: próprio autor

Tal cálculo mostra que o payback acontece no décimo quinto ano após o investimento. Tal fato se dá devido à alta taxa de juros, que torna o crédito caro e o investimento em renda variável mais incerto. O tempo de payback é encurtado à medida que a taxa de juros se torna mais branda.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Feitos as devidas análises de projeto, conclui-se que o método IFP de produção de ciclo-hexano demanda uma tecnologia sofisticada de transferência de massa para que a reação ocorra de modo otimizado, e que é um processo que demanda atenção especial à segurança principalmente no R-01, devido à alta pressão e temperatura na qual o reator se encontra, e também quanto à exposição as substâncias envolvidas no processo, com atenção especial ao benzeno.

O processo não gera subprodutos poluentes, porém o aquecimento das correntes de entrada no processo pode demandar queima de combustível fóssil, o que aumenta sua pegada de carbono. Uma alternativa para esse problema seria usar hidrogênio, parte dele da purga, e parte da origem do hidrogênio que entra no processo, caso a instalação de produção esteja perto da instalação de produção de hidrogênio. Para reutilizar o hidrogênio direcionado à purga, é necessário um estudo para separação de H_2 e N_2 por meio de membrana.

O cálculo da taxa interna de retorno mostrou um payback estimado em 14 a 15 anos com taxa de juros alta (13,25%), podendo ser um menor tempo de payback caso a taxa de juros diminua. Além disso, nenhum reuso de catalisador foi considerado. Uma eventual reutilização poderia amortizar um pouco os gastos anuais, aumentando o lucro líquido e diminuindo o tempo de payback.

Tal análise preliminar do processo pode ser a base para futuros projetos de aprofundamento do processo, tais como:

- Avaliação do balanço de energia do processo IFP
- Integração energética do processo IFP
- Estudo aprofundado da transferência de massa no R-01
- Estudo de otimização de custos relacionado ao uso de catalisador no R-01
- Análise de sensibilidade com relação a outros métodos de purificação do ciclo-hexano que sejam mais viáveis que o R-02

6. BIBLIOGRAFIA

- ALAM, H.; BABAR, F.; AHMED, T.; IFP Process for cyclohexane production, Univeristy of Karachi, 2014
- ALFARO, A. Z. C.; Integração energética de plantas petroquímicas utilizando a abordagem de análise pinch – Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ; 2016
- BIG MAC INDEX; O Índice Big Mac em 2022, Disponível em: <https://pt.fxssi.com/o-indice-big-mac>
- BNDES; A produção de etanol pela integração do milho-safrinha às usinas de cana-de-açúcar: avaliação ambiental, econômica e sugestões de política; Biblioteca digital – Ministério do desenvolvimento, indústria e comércio exterior, 2014
- CAPE OPEN; What is COCO, Disponível em: <https://www.cocosimulator.org/>
- CHANG, T.; HUIJSER, J.; MAASSEN, N.; DE WINTER, A.; Downstream de-bottlenecking of the Naphta Reformer at the oil refinery of PetroPlus, Antwerp, DelhtChemTech – Faculty of Applied Sciences, Delft University of Technology, 2002.
- CHEMSEP, 2022; Chemsep modelling separation processes, Disponível em: <http://www.chemsep.org/>
- COMEXSTAT; Exportação e importação geral de Ciclo-hexano. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>, 2022
- CROWL, D. A.; LOUVAR, J. L.; Segurança de processos químicos – Fundamentos e aplicações. 3ª edição, LTC, 2015
- DANTAS, S. C.; Produção de hidrogênio a partir da reforma do metano e etanol em catalisadores de níquel com suportes a base de CeO₂ e CeZrO₂; Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em engenharia química, UFU, 2011
- ELVERS, B.; Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 7th edition of Wiley-VCH, 2011
- EPA; Disponível em: <https://www.epa.gov/chemical-research/waste-reduction-algorithm-chemical-process-simulation-waste-reduction> . Última atualização: 05/07/2022
- FOGLER, H.; Elements of chemical reaction engineering, 4th edition; Pearson Education Inc; Portuguese translation by LIVROS TÉCNICOS E CIENTÍFICOS EDITORA S.A., 2006
- FORESTIERE, V.; PIERRE YOUT, V.; HENRI, D.; Catalyst and benzene hydrogenation process using said catalyst, Institut Français du Petrole, Patent number: 5668293; 1995
- GRAPHICAL RESEARCH, Europe Vinyl Cyclohexane Market Size By Application (Polymer, Chemical), By Purity (95%, 97%, ≥98%), Research Report, Country Outlook, Price Trends, Growth Prospects, Competitive Industry Share & Forecasts, 2020 – 2026. Disponível em: <https://www.graphicalresearch.com/industry-insights/1678/europe-vinyl-cyclohexane-market>
- GUTHRIE, K. M.; Process plant estimating evaluation and control, Engineering Process and Economics, The Craftsman Book Co., USA, 1974
- INCA – INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER. Disponível em: <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/solventes/benzeno> , 2022

LIU, H.; FANG, R.; LI, Z.; LI, Y.; Solventless hydrogenation of benzene to cyclohexane over a heterogeneous Ru-Pt bimetallic catalyst; School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 2014

COKER, A.; Ludwig's applied process design for chemical and petrochemical plants, vol 1, 4th edition, GPP, 2007

MATCHE; Matches' process equipment cost estimates. Disponível em: <https://matche.com/equipcost/Default.html>

MERCHANT RESEARCH AND CONSULTING GROUP; Cyclohexane 2022 World Market Outlook and Forecast up to 2031, UK, 2022

METAXAS, K.; PAPAYANNAKOS, G.; Kinetics and Mass Transfer of Benzene Hydrogenation in trickle-bed/fixed-bed reactors, National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Heroon Polytechniou 9, Zografos, 157 80 Athens, Greece; 2006

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, Compilação de correlações e custo de equipamentos. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-315/EPE,%202018%20-%20Compila%C3%A7%C3%A3o%20de%20Correla%C3%A7%C3%B5es%20de%20Custo%20de%20Equipamentos.pdf>, 24 de Agosto de 2020

MINTON, P.; Handbook of Evaporation Technology, Noyes Publications, 1986

MORDOR INTELLIGENCE, Cyclohexane market - growth, trends, covid-19 impact, and forecasts (2022 - 2027). Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/cyclohexane-market>

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; Perry's chemical engineers' handbook 6th edition; New York: McGraw-Hill, 2008

RADUZAN, A., M., R. et al; Comparative Analysis of Cyclohexane production from Benzene and Hydrogen: Via Simulation and Sustainability Evaluator Approach; Malaysian Institute of Chemical & Bioengineering Technology, Universiti Kuala Lumpur, 2008

RAVINDHER, G.; SAI KUMAR, L.; Manufacture of Cyclohexane, Chaitaya Bharath Institute of Technology, India, 2009.

RED BAG, Shell tickness calculation, disponível em: <https://red-bag.com/shell-thickness-calculation>, 2022

ROBLES IGLESIAS, R.; Planta de producción de ciclohexano a partir de la hidrogenación del benceno, UNICAN, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/12316/401771.pdf?sequence=1>

ROLLED METAL PRODUCTS, Disponível em: <https://rolledmetalproducts.com/stainless-steel-type-316316l/>, 2022

SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A.; DOYLE, F. J.; Process Dynamics and Control. Hoboken, N.J.; Wiley, 2010

SINNOTT, R., K.; Coulson & Richardson's Chemical Engineering Design, Volume 6, Third Edition, Elsevier Butterworth-Heinemann; Oxford 2005

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química, tradução Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, Rio de Janeiro, LTC, 2007

STATISTA; Cyclohexane Market: production, imports and exports. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1295907/global-cyclohexane-import-value-by-country/>; <https://www.statista.com/statistics/974749/us-cyclohexane-production-volume/>; <https://www.statista.com/statistics/1295899/global-cyclohexane-export-value-by-country/>

TAHIR, Z.; MUNTAHA, S.; WAQAS, A.; HAMEED, U.; Production of Cyclohexane from Benzene; University of Engineering and Technology of Lahore, Pakistan, Department of Chemical Engineering, 2009.

TOWLER, G.; SINNOTT, R.; Chemical Engineering Design – Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, Elsevier Inc, 2008.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A., Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, New Jersey: Prentice Hall, PTR, 3rd ed. 2009.

VALOR ECONÔMICO; Hidrogênio verde ganha espaço, mas custo ainda limita avanço rápido, por Cláudio Marques, publicada em 13/07/2022

VATAVUK, W; Updating de CE Cost Index – Changing ways of building plants are reflected as this widely used index is brought into the 21st century; Disponível em: https://www.chemengonline.com/Assets/File/CEPCI_2002.pdf , 2002

WALAS, S. M.; Chemical Process Equipment – Selection and Design, Butterworth-Heinemann Elsevier, Third edition, 2012

WEISSERMEL, K.; ARPE, H.; Industrial Organic Chemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003

WOODS, D.; Rules of Thumb in Engineering Practice, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Chemical Engineering Department, McMaster University, 2007

YAMCO YAMASHIN; Disponível em: http://www.yamco-yamashin.com/en/products/guide_specific_gravity.html , 2022

APÊNDICE A – CEPCI

| ANO | CEPCI |
|------------|--------------|
| 2006 | 499,85 |
| 2007 | 525,02 |
| 2008 | 530,78 |
| 2009 | 539,41 |
| 2010 | 532,22 |
| 2011 | 563,86 |
| 2012 | 590,47 |
| 2013 | 564,70 |
| 2014 | 576,10 |
| 2015 | 556,80 |
| 2016 | 541,70 |
| 2017 | 568,82 |
| 2018 | 603,10 |
| 2019 | 607,51 |
| 2020 | 607,00 |

Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2020

| Year | Com- posite CF Index | Equipment | Construc- tion labor | Buildings | Engineering and super- vision |
|------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|-------------------------------------|
| 1963 | 102.4 | 100.5 | 107.2 | 102.1 | 103.4 |
| 1964 | 103.3 | 101.2 | 108.5 | 103.3 | 104.2 |
| 1965 | 104.2 | 102.1 | 109.7 | 104.5 | 104.8 |
| 1966 | 107.2 | 105.3 | 112.4 | 107.9 | 106.8 |
| 1967 | 109.7 | 107.7 | 115.8 | 110.3 | 108.0 |
| 1968 | 113.7 | 109.9 | 121.0 | 115.7 | 108.6 |
| 1969 | 119.0 | 116.6 | 128.3 | 122.5 | 109.9 |
| 1970 | 125.7 | 123.8 | 137.3 | 127.2 | 110.6 |
| 1971 | 132.3 | 130.4 | 146.2 | 135.5 | 111.4 |
| 1972 | 137.2 | 135.4 | 152.2 | 142.0 | 111.9 |
| 1973 | 144.1 | 141.8 | 157.9 | 150.9 | 122.8 |
| 1974 | 165.4 | 171.2 | 163.3 | 165.8 | 134.4 |
| 1975 | 182.4 | 194.7 | 168.6 | 177.0 | 141.8 |
| 1976 | 192.1 | 205.8 | 174.2 | 187.3 | 150.8 |
| 1977 | 204.1 | 220.9 | 178.2 | 199.1 | 162.1 |
| 1978 | 218.8 | 240.3 | 185.9 | 213.7 | 161.9 |
| 1979 | 238.7 | 264.7 | 194.9 | 228.4 | 185.9 |
| 1980 | 261.2 | 292.6 | 204.3 | 238.3 | 214.0 |
| 1981 | 297.0 | 323.9 | 242.4 | 274.9 | 268.5 |
| 1982 | 314.0 | 336.2 | 263.9 | 290.1 | 304.9 |
| 1983 | 317.0 | 336.0 | 267.6 | 295.6 | 323.3 |
| 1984 | 322.7 | 344.0 | 264.5 | 300.3 | 336.3 |
| 1985 | 325.3 | 347.2 | 265.3 | 304.4 | 338.9 |
| 1986 | 318.4 | 336.3 | 263.0 | 303.9 | 341.2 |
| 1987 | 323.8 | 343.9 | 262.6 | 309.1 | 346.0 |
| 1988 | 342.5 | 372.7 | 265.6 | 319.2 | 343.3 |
| 1989 | 355.4 | 391.0 | 270.4 | 327.6 | 344.8 |
| 1990 | 357.6 | 392.2 | 271.4 | 329.5 | 355.9 |
| 1991 | 361.3 | 396.9 | 274.8 | 332.9 | 354.5 |
| 1992 | 358.2 | 392.2 | 273.0 | 334.6 | 354.1 |
| 1993 | 359.2 | 391.3 | 270.9 | 341.6 | 352.3 |
| 1994 | 368.1 | 406.9 | 272.9 | 353.8 | 351.1 |
| 1995 | 381.1 | 427.3 | 274.3 | 362.4 | 347.6 |
| 1996 | 381.7 | 427.4 | 277.5 | 365.1 | 344.2 |
| 1997 | 386.5 | 433.2 | 281.9 | 371.4 | 342.5 |
| 1998 | 389.5 | 436.0 | 287.4 | 374.2 | 341.2 |
| 1999 | 390.6 | 435.5 | 292.5 | 380.2 | 339.9 |
| 2000 | 394.1 | 438.0 | 299.2 | 385.6 | 340.6 |

Fonte: VATAVUK, 2002

APÊNDICE B – BIG MAC INDEX

| Country | Dollar/national exchange rat | \$1 in terms of the Big Mac Index expressed in national currency | Price of Big Mac | Currency is undervalued / overvalued by % |
|------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---|
| Rússia | 77.42 | 23.24 | \$1.74 | -69.99 |
| Turquia | 13.42 | 4.30 | \$1.86 | -67.94 |
| Índonésia | 14382.00 | 5851.98 | \$2.36 | -59.31 |
| Malásia | 4.19 | 1.72 | \$2.39 | -58.92 |
| Romênia | 4.41 | 1.82 | \$2.40 | -58.65 |
| Ucrânia | 28.37 | 11.88 | \$2.43 | -58.14 |
| Índia | 74.62 | 32.70 | \$2.55 | -56.18 |
| África do Sul | 15.47 | 6.87 | \$2.58 | -55.61 |
| Azerbaijão | 1.70 | 0.77 | \$2.65 | -54.41 |
| Taiwan | 27.81 | 12.91 | \$2.70 | -53.59 |
| Egito | 15.71 | 7.31 | \$2.71 | -53.44 |
| Filipinas | 50.98 | 24.44 | \$2.79 | -52.05 |
| Hong Kong | 7.80 | 3.79 | \$2.82 | -51.44 |
| Moldávia | 18.00 | 8.95 | \$2.89 | -50.28 |
| Omã | 0.39 | 0.20 | \$2.99 | -48.59 |
| Jordânia | 0.71 | 0.36 | \$2.99 | -48.54 |
| Vietnã | 22650.00 | 11876.08 | \$3.05 | -47.57 |
| Hungria | 317.51 | 169.02 | \$3.09 | -46.77 |
| Líbano | 21500.00 | 12048.19 | \$3.26 | -43.96 |
| Colômbia | 3942.00 | 2228.92 | \$3.29 | -43.46 |
| México | 20.65 | 11.88 | \$3.34 | -42.49 |
| Paquistão | 176.52 | 101.55 | \$3.34 | -42.47 |
| Peru | 3.84 | 2.22 | \$3.36 | -42.14 |
| Guatemala | 7.69 | 4.48 | \$3.38 | -41.81 |
| Japão | 115.23 | 67.13 | \$3.38 | -41.74 |
| Polónia | 4.09 | 2.42 | \$3.44 | -40.81 |
| Croácia | 6.72 | 4.07 | \$3.52 | -39.33 |
| Catar | 3.64 | 2.24 | \$3.57 | -38.55 |
| Honduras | 24.61 | 15.32 | \$3.62 | -37.77 |
| Nicarágua | 35.46 | 23.06 | \$3.78 | -34.95 |
| Coreia do Sul | 1205.50 | 791.74 | \$3.82 | -34.32 |
| China | 6.37 | 4.20 | \$3.83 | -34.02 |
| Tailândia | 33.30 | 22.03 | \$3.84 | -33.83 |
| Chile | 798.60 | 533.56 | \$3.88 | -33.19 |
| Bahrein | 0.38 | 0.26 | \$3.98 | -31.52 |
| Arábia Saudita | 3.75 | 2.58 | \$4.00 | -31.19 |
| República Checa | 21.68 | 15.32 | \$4.11 | -29.34 |
| Costa Rica | 642.59 | 456.11 | \$4.12 | -29.02 |
| Kuwait | 0.30 | 0.22 | \$4.13 | -28.97 |
| Sri Lanka | 202.41 | 144.58 | \$4.15 | -28.57 |
| Argentina | 105.02 | 77.45 | \$4.29 | -26.25 |
| Brasil | 5.31 | 3.94 | \$4.31 | -25.77 |
| Cingapura | 1.35 | 1.02 | \$4.36 | -24.90 |
| Austrália | 1.42 | 1.10 | \$4.51 | -22.39 |
| Nova Zelândia | 1.52 | 1.20 | \$4.60 | -20.87 |
| Emirados Árabes Unidos | 3.67 | 2.93 | \$4.63 | -20.34 |
| Grã-Bretanha | 0.75 | 0.62 | \$4.82 | -17.10 |
| Dinamarca | 6.64 | 5.51 | \$4.82 | -17.02 |
| zona do euro | 0.89 | 0.76 | \$4.95 | -14.72 |
| Venezuela | 4.54 | 3.96 | \$5.06 | -12.87 |
| Canadá | 1.27 | 1.17 | \$5.32 | -8.38 |
| Israel | 3.18 | 2.93 | \$5.35 | -7.92 |
| Uruguai | 44.04 | 41.14 | \$5.43 | -6.59 |
| Suécia | 9.33 | 9.29 | \$5.79 | -0.43 |
| Estados Unidos | 1.00 | 1.00 | \$5.81 | 0.00 |
| Noruega | 8.92 | 9.81 | \$6.39 | 0.03 |
| Suíça | 0.93 | 1.12 | \$6.98 | 20.06 |



Fonte: Big Mac Index, 2022

APÊNDICE C – MANIPULAÇÕES ALGÉBRICAS PARA DIMENSIONAMENTO DO REATOR R-01

Para achar a equação final que descreve a transferência de massa e a reação, substitui-se a equação da última etapa na terceira etapa: (Inserir no apêndice C)

$$C_s = \frac{rv}{ka_c}$$

$$rv = k_c a_c (C_l - C_s) = k_c a_c \left[C_l - \frac{rv}{ka_c} \right]$$

Desenvolvendo o produto e isolando C_l :

$$C_l = \frac{rv}{ka_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right]$$

Substituindo essa equação na segunda etapa, temos:

$$rv = k_l a_g \left[C_{il} - \frac{rv}{ka_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right] \right]$$

Desenvolvendo o produto, e isolando C_{il} :

$$C_{il} = \frac{rv}{k_l a_g} \left[1 + \frac{k_l a_g}{k_c a_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right] \right]$$

Existe equilíbrio na interface gás-lama, logo a Lei de Henry pode descrever a concentração: $C_{ig} = HC_{il}$. Multiplicando os dois lados da equação por H:

$$C_{ig} = \frac{H rv}{k_l a_g} \left[1 + \frac{k_l a_g}{k_c a_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right] \right]$$

Substituindo essa equação na primeira etapa, e desenvolvendo o produto:

$$rv = k_g a_g C_g - k_g a_g \frac{H rv}{k_l a_g} \left[1 + \frac{k_l a_g}{k_c a_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right] \right]$$

Fazendo as devidas manipulações algébricas, e colocando rv em evidência:

$$rv \left[1 + \frac{k_g H}{k_l} + \frac{k_g H a_g}{k_c a_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right] \right] = k_g a_g C_g$$

Logo:

$$rv = \frac{k_g a_g}{\left[1 + \frac{k_g H}{k_l} + \frac{k_g H a_g}{k_c a_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right] \right]} C_g$$

Multiplicando o numerador e o denominador por a_c :

$$rv = \frac{k_g a_g a_c}{a_c \left[1 + \frac{k_g H}{k_l} + \frac{k_g H a_g}{k_c a_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right] \right]} C_g$$

Denomina-se k_0 o termo:

$$k_0 = \frac{k_g a_g}{a_c \left[1 + \frac{k_g H}{k_l} + \frac{k_g H a_g}{k_c a_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right] \right]}$$

Invertendo a equação:

$$\frac{1}{k_0} = \frac{a_c}{k_g a_g} \left[1 + \frac{k_g H}{k_l} + \frac{k_g H a_g}{k_c a_c} \left[1 + \frac{k_c}{k} \right] \right]$$

E distribuindo os produtos, chega-se na expressão final do termo k_0 :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{a_c}{a_g k_g} + \frac{H a_c}{a_g k_l} + H \left[\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right]$$